

Departamento de Química

Remoção do Fenol em Solução Aquosa por Adsorção em Carvão Activado

Carla Isabel Lopes Daniel

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
para obtenção de grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora
Professora Doutora Isabel Fonseca

Co-Orientadora
Doutora Svetlana Lyubchik

Lisboa

Junho 2009

**Aos meus Pais, Daniel e Teresa
Sem eles nada disto teria sido possível!
Obrigada!**

Agradecimentos

A finalização deste trabalho, a tese, representa a última etapa da vida académica, com muita dedicação, empenho, esforço e trabalho. Neste momento posso ver que esta longa caminhada percorrida valeu tudo o que fiz, de modo a terminar o curso que desejava. Claro está, que sem o amor, compreensão, apoio e muito mais, de muitas pessoas que fazem parte de mim e da minha vida, esta meta não teria sido possível.

Primeiro quero agradecer aos meus queridos pais POR TUDO! Obrigada pelo vosso amor, apoio, compreensão, que me ajudaram a seguir sempre em frente e a ser uma pessoa forte em muitos momentos.

À professora Doutora Isabel Fonseca pela orientação, apoio, ajuda, disponibilidade, paciência e principalmente, pela amizade, sensibilidade e boa disposição. Obrigada professora, por tudo, a professora é uma pessoa muito humana e muito especial.

À Doutora Svetlana Lyubchik pelo apoio, ajuda, amizade e simpatia que demonstrou ao longo do trabalho realizado e pelo fornecimento de algumas amostras de carvão activado analisadas neste trabalho.

À Doutora Selêude Nóbrega e ao Doutor Christiano Rodrigues, da Universidade Federal de Alagoas – Maceió – Brasil, pelo imenso apoio, ajuda, por todo o tempo que me dedicaram e principalmente, pela grande amizade, pelos momentos de boa disposição e toda a alegria que sempre partilharam comigo e pelas lições de vida. Tudo o que me ajudaram e ensinaram foi de grande valor e a nível pessoal, tenho para convosco uma grande amizade. Apesar de estarem por cá de passagem, eu e todos nós do grupo sentiremos muitas saudades vossas! Obrigada!

À Doutora Conchi Ania, do Instituto del Carbon (Oviedo - Espanha) por todo o apoio, ajuda, esclarecimento, paciência e disponibilidade ao longo da realização desta tese e também pelo fornecimento das amostras de carvão activado utilizadas neste trabalho e pelos dados de algumas caracterizações dos carvões.

À Doutora Ana Paula Carvalho da Faculdade de Ciências pela ajuda e disponibilidade para o esclarecimento em algumas questões práticas ao longo da tese.

À Doutora Inês Matos da Faculdade de Ciências e Tecnologia, pelo apoio, ajuda e esclarecimento na parte dos cálculos dos TPD e principalmente pela amizade, compreensão, alegria e todas as conversas muito úteis, quer a nível pessoal quer a nível profissional.

Ao professor Doutor Joaquim Vital pela ajuda e esclarecimento na parte dos TPD.

À D. Maria José, que é uma pessoa extraordinária, muito humana, sensível, muito amiga, prestável, que me ajudou imenso em tudo o que precisei. Obrigada pelas conversas que tivemos, e por tudo!

À D.Joaquina e à D.Palminha, por todo o apoio incondicional no laboratório, por serem pessoas fantásticas, muito humanas e muito amigas de me ajudar em tudo!

A este grupo de trabalho o muito obrigado, e tudo o que escrevi foi pouco, porque não dá para resumir apenas em palavras tudo o que este grupo significa para mim!

À minha querida e melhor amiga Isabel, que é para mim uma amiga com “A” grande, obrigada pelo amor, amizade, companheirismo, dedicação, ternura e afecto. Tem sido sempre assim, e espero que continue pela vida fora, pois é uma amizade já de muitos anos. Que nos apoiemos sempre uma à outra em tudo, como até agora! Obrigada!

Aos meus manos, Nuno e Pedro, por todo o amor, ternura, afecto de irmãos mais velhos e pelo apoio, ajuda e principalmente pela hospitalidade do meu mano Nuno ao longo dos anos de curso.

Às minhas cunhadas Natalina e Marisa, pela amizade, amor, afecto e carinho que sentem e por todo o apoio e ajuda que foram fundamentais.

Ao meu pequenino Rafael, o meu afilhado lindo, que trouxe ainda muito mais alegria e cor à minha vida, obrigada meu lindo!

Ao meu amor Hugo, obrigada por tudo, pelo amor, amizade, ternura, afecto e pelo apoio, ajuda nos momentos que mais precisei, tu estives-te sempre comigo, e ao longo destes anos de curso, posso dizer que juntos vencemos esta longa etapa, apesar da distância e de muitos momentos em que tive de estar ausente.

À D.Isabel, Sr. José e ao Ricardo por serem pessoas fantásticas, que me ajudaram muito e por todo o amor, amizade que me transmitem sempre!

À D.Helena e Ao Sr. José Júlio pela amizade, ajuda, apoio e preocupação ao longo de todos estes anos.

Às minhas amigas Ana, Teresa e toda a família, por me ajudarem sempre, por todo o apoio, amor, amizade verdadeira e companheirismo.

Aos meus amigos Tiago e Guilherme por serem amigos fantásticos e verdadeiros, por todos os momentos de diversão e alegria que temos passado juntos e pelo apoio que sempre deram.

Obrigada a Todos,
Todos me fazem sentir muito FELIZ e por isso CONSEGUI!

A presente Dissertação teve a duração de 6 meses na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa no grupo de engenharia das reacções (Departamento de Química, REQUIMTE), com parceria do Instituto del Carbon (Oviedo-Espanha). O presente trabalho permitiu a apresentação dum poster no Congresso Carbon 09 em Biarritz, França (14/6/09).

Índice

Lista de Símbolos e Abreviaturas	iii
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	ix
Resumo	1
1. Introdução	3
1.1. Poluente orgânico – Fenol	4
1.2. Processos de tratamento de águas residuais	5
1.3. Adsorção	5
1.4. Adsorvente: carvão activado	8
1.5. Materiais precursores	9
1.6. Estrutura do carvão activado	10
1.7. Preparação de carvões activados: activação química e física	12
1.8. Caracterização dos carvões	14
1.8.1. Caracterização da estrutura porosa – Caracterização textural	14
1.8.2. Caracterização química da superfície	25
1.9. Adsorção em fase aquosa	31
1.9.1. Cinética de adsorção – modelos cinéticos	31
1.9.2. Termodinâmica de adsorção: isotérmicas de adsorção em fase aquosa	38
1.9.3. Mecanismo de adsorção do fenol	42
2. Materiais e Métodos	43
2.1. Materiais utilizados	43
2.1.1. Carvões activados	43
2.1.2. Adsorvato	45
2.1.3. Filtro	46
2.2. Caracterização dos carvões	47
2.2.1. Caracterização textural	47
2.2.2. Caracterização química	48
2.3. Ensaio cinéticos	51
2.4. Ensaio termodinâmicos	52
2.4.1. Isotérmicas de adsorção em fase aquosa	52
3. Resultados e Discussão	53
3.1. Caracterização dos carvões	53
3.1.1. Caracterização textural: Adsorção de N ₂ a 77K	53
3.1.2. Caracterização textural: Adsorção de CO ₂ a 273K	59
3.1.3. Dessorção a temperatura programada (TPD)	60
3.1.4. Análise elementar, pH _{PZC} e cinzas	63
3.2. Cinética de adsorção	65
3.3. Termodinâmica de adsorção do fenol	75
3.3.1. Isotérmicas de adsorção em fase aquosa	75
3.3.2. Mecanismo de adsorção do fenol	81
4. Conclusão	82
5. Perspectivas de trabalho futuro	83
6. Bibliografia	84
7. Anexos	91
7.1. Valores experimentais de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de azoto a 77K	91
7.2. Valores experimentais de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de CO ₂ a 273K	106
7.3. Método D.R. e respectiva linearização (N ₂)	116

7.4.	Método α e respectiva linearização (N_2)	121
7.5.	Método t e respectiva linearização (N_2)	126
7.6.	Método D.R. e respectiva linearização (CO_2)	131
7.7.	Desconvulções dos espectros de TPD	134
7.8.	Cinzas das amostras de carvões.....	140
7.9.	Linearizações do Modelo Cinético de Pseudo 2ª ordem	142
7.10.	Ajuste do Modelo Cinético de pseudo 1ª ordem	144
7.11.	Ajuste não linear do Modelo Cinético de pseudo 2ª ordem	145
7.12.	Comparação dos Modelos Cinéticos pseudo 2ª ordem linear e não linear	148
7.13.	Valores experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção em fase líquida	151
7.14.	Modelos Cinéticos de difusão de transferência de massa externa e interna	153
7.15.	Valores experimentais dos ensaios de termodinâmica de adsorção em fase líquida	154

Lista de Símbolos e Abreviaturas

A_{BET}	Área específica determinada pelo modelo de B.E.T.
A	Factor pré-exponencial
a_m	Área média ocupada pela molécula de adsorvato na monocamada
b	Constante de Langmuir
B	Constante independente da temperatura e característica da estrutura porosa do adsorvente
β	Constante designada por “coeficiente de afinidade” (Eq. 1.3)
β	Coeficiente de transferência de massa externa (Eq.1.15)
B.D.D.T.	Classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller
B.E.T.	Brunauer-Emmet-Teller
c	Constante de B.E.T.
C_0	Concentração de adsorvato inicial
C_e	Concentração da solução no equilíbrio
C_t	Concentração de adsorvato no tempo t
C_s	Concentração de adsorvato na superfície do carvão
DFT	Density Functional Theory
D_i	Coeficiente de difusão intraparticular
D.R.	Dubinin-Radushkevick
d_p	Diâmetro da partícula de adsorvente
E_a	Energia de activação
E_0	Energia característica da adsorção
Fe	Ferro
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Nitrato de ferro
ΔG	Variação da energia livre

ΔH	Variação da entalpia
h	Velocidade cinética inicial
HNO_3	Ácido nítrico
I.U.P.A.C.	International Union of Pure and Applied Chemistry
k_1	Constante cinética de pseudo 1ª ordem
k_2	Constante cinética de pseudo 2ª ordem
K_F	Constante de Freundlich
k_i	Constante de difusão intraparticular
$m_{\text{carvão}}$	Massa de carvão
m_{seco}	Massa de carvão seco
$m_{\text{calcinado}}$	Massa de resíduo após a calcinação
Δm	Diferença entre a massa inicial de carvão e a massa de carvão seco
n	Expoente de Freundlich
N	Constante de Avogadro
N'	Número de medidas experimentais
n'	Quantidade adsorvida
n_m	Quantidade adsorvida na monocamada
$p.e$	Ponto de ebulição
PZC	Point of zero charge
p	Pressão de equilíbrio
p^0	Pressão de saturação
p/p^0	Pressão relativa
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio
q_m	Capacidade de adsorção da monocamada
q_t	Quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t

R	Constante dos gases perfeitos
ΔS	Variação da Entropia
S	Área da superfície de adsorvente por unidade de volume de solução
TPD	Temperature programmed desorption
T	Temperatura
t	Tempo
$t_{1/2}$	Tempo de meia vida
T_i	Titânio
TiO_2	Dióxido de Titânio
t'	Espessura média do filme adsorvido
V	Volume ocupado pela fase adsorvida
V_0 ou V_{DR}	Volume microporoso
$V_{Solução}$	Volume de solução
V_M^l	Volume molar de líquido
W	Massa de adsorvente
Θ	Espessura da camada limite
ρ_{app}	Densidade aparente
σ	Espessura da monocamada

Lista de Figuras

Figura 1.1: Modelo esquemático de adsorção e as interações entre os três componentes envolvidos.....	6
Figura 1.2: Representação esquemática da estrutura do carvão activado.....	10
Figura 1.3: Representação esquemática dos poros de um carvão activado.....	11
Figura 1.4: Classificação das isotérmicas de equilíbrio de adsorção.....	16
Figura 1.5: Representação esquemática das isotérmicas de adsorção de carvões activados.....	17
Figura 1.6: Representação dos tipos de histerese.....	18
Figura 1.7: Tipos de curva t (ou α_s).....	24
Figura 1.8: Principais grupos funcionais oxigenados existentes na superfície de um carvão activado.....	26
Figura 1.9: Possíveis estruturas de sítios superficiais básicos na camada gráfica, derivados da estrutura pirona.....	28
Figura 1.10: Classificação das isotérmicas de adsorção em fase aquosa.....	39
Figura 2.1: Espectrofotómetro GBC UV/VIS 916.....	45
Figura 2.2: Espectro de absorvância do fenol, $C_0=120\text{ppm}$, $\text{pH}=5,7$	45
Figura 2.3: Recta de Calibração.....	46
Figura 2.4: ASAP 2010 Micromeritics.....	47
Figura 2.5: Micromeritics TPD/TPR 2900.....	48
Figura 2.6: Mufla – Lenton Furnaces.....	50
Figura 2.7: Esquema de aquecimento para determinação do teor de cinzas das amostras de carvão.....	50
Figura 2.8: Agitador elipsoidal Edmund Buhler.....	51
Figura 2.9: Rotatorm.....	52
Figura 3.1: Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras sem TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	53
Figura 3.2: Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras sem TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ para pressões relativas inferiores a 0,1.....	53
Figura 3.3: Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras com TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	55
Figura 3.4: Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras com TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ para pressões relativas inferiores a 0,1.....	55
Figura 3.5: Isotérmicas Adsorção de CO_2 para amostras sem TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	59
Figura 3.6: Isotérmicas Adsorção CO_2 para as amostras com TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	59
Figura 3.7: Espectro de CO_2 para as amostras LSM 2, BKK e FY 5.....	61
Figura 3.8: Espectro de CO para as amostras LSM 2, BKK e FY 5.....	61
Figura 3.9: Espectro de CO_2 para as amostras C 1, C 2 e C 3.....	62
Figura 3.10: Espectro de CO para as amostras C 1, C 2 e C 3.....	62
Figura 3.11: Fracção de fenol adsorvido ao longo do tempo para as amostras sem TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $C_{0\text{ fenol}} = 70\text{ ppm}$, $C_{\text{carvão}} = 0,8\text{ g L}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$ e $\text{pH}=5,7$	65
Figura 3.12: Fracção de fenol adsorvido ao longo do tempo para as amostras com TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $C_{0\text{ fenol}} = 70\text{ ppm}$, $C_{\text{carvão}} = 0,8\text{ g L}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$ e $\text{pH}=5,7$	66
Figura 3.13: Eficiência de remoção das amostras sem TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	70
Figura 3.14: Eficiência de remoção das amostras com TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	71
Figura 3.15: Ajuste não linear Langmuir e Freundlich para as amostras LSM 1, BKK, Q, FY 5.....	76
Figura 3.16: Ajuste não linear Langmuir e Freundlich para as amostras C 1, C 2, C 3.....	77
Figura 3.17: Ajuste não linear Langmuir e Freundlich para as amostras BKTi, QTti, FY5Ti, QFeTi 450, QFeTi 600.....	78
Figura 7.1: Método D.R. e respectiva linearização para as amostras LSM 1, LSM 2 e BKK (N_2).....	116

Figura 7.2: Método D.R. e respectiva linearização para as amostras Q, FY 5 e BKTi (N ₂)	117
Figura 7.3: Método D.R. e respectiva linearização para as amostras QT _i e FY5Ti (N ₂)	118
Figura 7.4: Método D.R. e respectiva linearização para as amostras QFeTi 450 e QFeTi 600 (N ₂)	119
Figura 7.5: Método D.R. e respectiva linearização para as amostras C 1, C 2 e C 3 (N ₂)	120
Figura 7.6: Isotérmica Padrão do Método α	121
Figura 7.7: Método α e respectiva linearização para as amostras LSM 1 e LSM 2 (N ₂)	121
Figura 7.8: Método α e respectiva linearização para as amostras BKK, Q e FY 5 (N ₂)	122
Figura 7.9: Método α e respectiva linearização para as amostras BKT _i , QT _i e FY5Ti (N ₂)	123
Figura 7.10: Método α e respectiva linearização para as amostras QFeTi 450 e QFeTi 600 (N ₂)	124
Figura 7.11: Método α e respectiva linearização para as amostras C 1, C 2 e C 3 (N ₂)	125
Figura 7.12: Isotérmica padrão Método t	126
Figura 7.13: Método t e respectiva linearização para as amostras LSM 1 e LSM 2 (N ₂)	126
Figura 7.14: Método t e respectiva linearização para as amostras BKK, Q e FY 5 (N ₂)	127
Figura 7.15: Método t e respectiva linearização para as amostras BKT _i , QT _i e FY5Ti (N ₂)	128
Figura 7.16: Método t e respectiva linearização para as amostras QFeTi 450 e QFeTi 600 (N ₂)	129
Figura 7.17: Método t e respectiva linearização para as amostras C 1, C 2 e C 3 (N ₂)	130
Figura 7.18: Método D.R. e respectiva linearização para as amostras LSM 1, LSM 2 e BKK (CO ₂)	131
Figura 7.19: Método D.R. e respectiva linearização para as amostras Q, FY 5 e BKT _i (CO ₂) ..	132
Figura 7.20: Método D.R. e respectiva linearização para as amostras QT _i , FY5Ti e QFeTi 600 (CO ₂)	133
Figura 7.21: Desconvolução do espectro de TPD da amostra LSM 2 – evolução CO ₂	134
Figura 7.22: Desconvolução do espectro de TPD da amostra LSM 2 – evolução CO	134
Figura 7.23: Desconvolução do espectro de TPD da amostra BKK – evolução CO ₂	135
Figura 7.24: Desconvolução do espectro de TPD da amostra BKK – evolução CO	135
Figura 7.25: Desconvolução do espectro de TPD da amostra FY 5 – evolução CO ₂	136
Figura 7.26: Desconvolução do espectro de TPD da amostra FY 5 – evolução CO	136
Figura 7.27: Desconvolução do espectro de TPD da amostra C 1 – evolução CO ₂	137
Figura 7.28: Desconvolução do espectro de TPD da amostra C 1 – evolução CO	137
Figura 7.29: Desconvolução do espectro de TPD da amostra C 2 – evolução CO ₂	138
Figura 7.30: Desconvolução do espectro de TPD da amostra C 2 – evolução CO	138
Figura 7.31: Desconvolução do espectro de TPD da amostra C 3 – evolução CO ₂	139
Figura 7.32: Desconvolução do espectro de TPD da amostra C 3 – evolução CO	139
Figura 7.33: Linearizações do Modelo Cinético de Pseudo 2 ^a ordem para as amostras LSM 1, LSM 2, BKK, Q e FY 5	142
Figura 7.34: Linearizações do Modelo Cinético de Pseudo 2 ^a ordem para as amostras BKT _i , QT _i , FY5Ti, QFeTi 450 e QFeTi 600	143
Figura 7.35: Linearizações do Modelo Cinético de Pseudo 2 ^a ordem para as amostras C 1, C 2 e C 3	144
Figura 7.36: Ajuste do Modelo de Pseudo 1 ^a ordem para a amostra LSM 1	144
Figura 7.37: Ajuste não linear do Modelo Cinético de pseudo 2 ^a ordem para as amostras LSM 1, LSM2, BKK, Q e FY 5	145
Figura 7.38: Ajuste não linear do Modelo Cinético de pseudo 2 ^a ordem para as amostras BKT _i , QT _i , FY5Ti, QFeTi 450 e QFeTi 600	146
Figura 7.39: Ajuste não linear do Modelo Cinético de pseudo 2 ^a ordem para as amostras	147
Figura 7.40: Comparação dos Modelos Cinético pseudo 2 ^a ordem linear e não linear para as amostras LSM 1, LSM 2, BKK, Q e FY 5	148

Figura 7.41: Comparação dos Modelos Cinético pseudo 2ª ordem linear e não linear para as amostras BKTi, QT _i , FY5Ti, QFeTi 450 e QFeTi 600	149
Figura 7.42: Comparação dos Modelos Cinético pseudo 2ª ordem linear e não linear para as amostras C 1, C 2 e C 3	150
Figura 7.43: Fracção de fenol adsorvido ao longo do tempo para a amostra BKK.....	153
Figura 7.44: Ajuste polinomial do modelo de difusão de transferência de massa externa para o carvão BKK, $C_{0 \text{ fenol}} = 70\text{ppm}$, $C_{\text{carvão}} = 0,8\text{g L}^{-1}$ T=20°C, pH=5,7 (cálculo de β pela Eq:1.16) ..	153
Figura 7.45: Ajuste linear do modelo de difusão de transferência de massa interna para o carvão BKK, $C_0 \text{ fenol} = 70\text{ppm}$, $C_{\text{carvão}} = 0,8\text{g L}^{-1}$ T=20°C, pH=5,7 (cálculo de k_i pela Eq:1.19)	153
Figura 7.46: Ajuste linear do modelo de difusão de transferência de massa interna para o carvão BKK, $C_0 \text{ fenol} = 70\text{ppm}$, $C_{\text{carvão}} = 0,8\text{g L}^{-1}$ T=20°C, pH=5,7 (cálculo de D_i pela Eq:1.20) ...	153

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Propriedades do fenol	4
Tabela 1.2: Comparação entre adsorção física e química	7
Tabela 1.3: Decomposição de grupos funcionais de oxigênio por TPD: produtos e intervalo de temperatura de decomposição	29
Tabela 2.1: Resumo das condições experimentais da preparação dos carvões	44
Tabela 3.1: Propriedades texturais dos carvões em estudo	57
Tabela 3.2: Volume de ultramicroporos calculado pelo método D.R. para as isotérmicas de CO ₂	60
Tabela 3.3: Análise Elementar, pH _{PZC} e % Cinzas das amostras de carvão	63
Tabela 3.4: Conteúdo em cinzas para diferentes materiais	64
Tabela 3.5: Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 2ª ordem para os modelos linear e não linear	68
Tabela 3.6: Coeficientes de correlação e erro associado aos Modelos não linear e linear	69
Tabela 3.7: Valores das constantes β , k_i e D_i	73
Tabela 3.8: Valores dos parâmetros do modelo cinético de pseudo 2ª ordem a 20°C, 30°C e 40°C para amostra BKK	73
Tabela 3.9: Valores das constantes de Langmuir e Freundlich	79
Tabela 7.1: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de azoto a 77K para as amostras LSM1 e LSM 2	91
Tabela 7.2: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de azoto a 77K para as amostras BKK e Q	94
Tabela 7.3: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de azoto a 77K para as amostras FY5 e BKTi	97
Tabela 7.4: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de azoto a 77K para as amostras QT _i e FY5Ti	100
Tabela 7.5: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de azoto a 77K para a amostra QFeTi450.....	102
Tabela 7.6: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de azoto a 77K para as amostras QFeTi 600 e C 1	104
Tabela 7.7: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de azoto a 77K para as amostras C 2 e C 3.....	105
Tabela 7.8: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de CO ₂ a 273K para as amostras LSM 1 e LSM 2	106
Tabela 7.9: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de CO ₂ a 273K para as amostras BKK e Q	108
Tabela 7.10: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de CO ₂ a 273K para as amostras FY5 e BKTi	110
Tabela 7.11: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de CO ₂ a 273K para as amostras QT _i e FY5Ti	112
Tabela 7.12: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de CO ₂ a 273K para a amostra QFeTi 450.....	114
Tabela 7.13: Cinzas das amostras de carvão	140
Tabela 7.14: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra LSM 1.....	151
Tabela 7.15: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra LSM 2.....	151
Tabela 7.16: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra BKK	151
Tabela 7.17: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra Q.....	151
Tabela 7.18: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra FY 5.....	151

Tabela 7.19: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra BKTi.....	151
Tabela 7.20: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra QTí	152
Tabela 7.21: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra FY5Ti	152
Tabela 7.22: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra QFeTi 450	152
Tabela 7.23: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra QFeTi 600	152
Tabela 7.24: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra C 1	152
Tabela 7.25: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra C 2	152
Tabela 7.26: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra C 3	152
Tabela 7.27: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra LSM 1	154
Tabela 7.28: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra LSM 2	154
Tabela 7.29: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra BKK.....	154
Tabela 7.30: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra Q	154
Tabela 7.31: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra FY 5	155
Tabela 7.32: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra BKTi	155
Tabela 7.33: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra QTí.....	155
Tabela 7.34: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra FY5Ti.....	155
Tabela 7.35: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra QFeTi450	156
Tabela 7.36: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra QFeTi600.	156
Tabela 7.37: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra C 1.....	157
Tabela 7.38: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra C 2.....	157
Tabela 7.39: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra C 3.....	157

Resumo

O objectivo deste trabalho foi estudar o efeito das propriedades texturais e químicas da superfície do carvão activado, na adsorção de fenol em fase aquosa.

Os carvões activados usados como adsorventes foram preparados a partir de diversos precursores após activação com vapor de água.

Alguns carvões foram modificados por impregnação com TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e a superfície de um carvão foi oxidada com HNO_3 . Os carvões foram caracterizados por: adsorção de N_2 a 77K, adsorção de CO_2 a 273K, análise elementar, determinação do pH_{PZC} , dessorção a temperatura programada e determinação do teor de cinzas.

Realizaram-se ensaios cinéticos e termodinâmicos de adsorção do fenol a $\text{pH}=5,7$, cujos resultados experimentais foram ajustados, a vários modelos cinéticos e termodinâmicos.

Com base nos estudos cinéticos e fazendo variar a concentração inicial do fenol, a concentração de carvão e o tempo, obtiveram-se expressões gerais que permitem prever a quantidade de fenol adsorvida num determinado período de tempo, para adsorventes com propriedades texturais e químicas semelhantes.

Verificou-se que a adsorção do fenol depende não só das propriedades texturais mas também das propriedades químicas da superfície. A capacidade de adsorção aumenta com a basicidade da superfície.

Nas condições experimentais usadas, o mecanismo de adsorção do fenol é explicado por forças de dispersão do tipo $\pi-\pi$ entre o adsorvato e o adsorvente.

Palavras-Chave

Adsorção, Carvão Activado, Fenol, Caracterização

Abstract

The aim of this work was to study the effect of textural and chemical properties of the activated carbon surface on the liquid phase phenol adsorption.

The activated carbon were prepared from different raw materials which were activated with steam. Some of these carbons were then modified by oxidation with HNO_3 and by impregnation with TiO_2 and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

The activated carbons were characterized by: N_2 adsorption at 77K, CO_2 adsorption at 273K, elemental analysis, mass titration (PZC), ash content and temperature program desorption.

The kinetics and thermodynamics studies were carried out at $\text{pH}=5,7$ and several theoretical models were fitted to the experimental results.

Based on the kinetics data and changing the initial concentration of phenol, amount of carbon and contact time, it was possible to obtain a general equation capable of predicting the amount of phenol adsorbed in a given period of time. This equation is valid for adsorbent and adsorbates with similar textural and chemical properties.

The adsorption of phenol is dependent on the porosity and surface chemistry of the carbons.

The adsorption capacity increases with the surface basicity.

The mechanism of phenol adsorption can be explained by dispersive interactions $\pi-\pi$ between adsorbate-adsorbate.

1. Introdução

Hoje em dia há uma maior preocupação com a conservação dos recursos naturais assim como com a degradação da biosfera, devido á actividade humana.

A crescente consciencialização e interesse no que diz respeito aos poluentes que causam problemas de saúde pública, tem levado os órgãos governamentais a implementar leis que limitam as emissões de poluentes.

A partir da revolução industrial e com o avanço tecnológico houve um aumento da produção de resíduos e de emissões poluentes que afectam a atmosfera, o solo e as águas naturais.

Actualmente, um dos grandes problemas a ser resolvido a nível ambiental, é melhorar a qualidade da água devido à diminuição de água para consumo humano, sendo um problema que afecta a sociedade moderna, pois a água é essencial à vida, às actividades domésticas, agrícolas e industriais.

A protecção ambiental, que antes era vista como ângulo defensivo, estimulando apenas o cumprimento da legislação, começa a ser considerada uma necessidade, pois para além de reduzir certos desperdícios de matérias-primas e contribuir para o bem estar da sociedade, assegura uma boa imagem para as empresas que aderem às propostas ambientalistas.

A maioria dos poluentes são compostos orgânicos muito tóxicos e não biodegradáveis, que são introduzidos nas águas dos rios através das emissões de efluentes provenientes de certas indústrias, tais como: papel, refinarias, petroquímica, siderúrgica e plásticos. Estes compostos constituem um risco para a saúde, sendo necessária a sua remoção.

Dos compostos orgânicos, o fenol e seus derivados são reconhecidos como poluentes muito tóxicos cuja alta volatilidade e solubilidade em água, conferem problemas de gosto e odor em águas potáveis.

O Instituto da Água é a entidade responsável em Portugal, pelo cumprimento dos objectivos propostos pela Comissão Europeia. Para o cumprimento destes objectivos deve-se proceder ao tratamento das águas para garantir a remoção completa destes compostos tóxicos ou pelo menos reduzir a sua concentração abaixo dos limites estabelecidos na legislação em vigor [1,2].

De entre os recursos naturais, os recursos hídricos, são os que mais tem sofrido consequências com a descarga imprópria de efluentes industriais contendo compostos fenólicos e seus derivados, entre muitos outros poluentes.

Assim sendo, diversas têm sido as técnicas implementadas para a remoção de compostos orgânicos tóxicos das águas residuais [2].

O objectivo principal deste trabalho foi estudar a eficiência da remoção de fenol em fase aquosa, por adsorção, usando carvão activado como adsorvente. Os carvões activados em estudo possuem propriedades texturais e químicas distintas, sendo determinadas e analisadas através de diferentes métodos. Efectuaram-se estudos cinéticos e termodinâmicos de modo a se poder comparar a eficiência de cada carvão na remoção do fenol.


1.1. Poluente orgânico – Fenol

O fenol é um composto orgânico poluente que está presente em águas residuais de várias indústrias de: refinação ($6\text{--}500\text{ mg L}^{-1}$), petroquímica ($2,8\text{--}1220\text{ mg L}^{-1}$), produtos farmacêuticos, papel, tintas, plásticos ($0,1\text{--}1600\text{ mg L}^{-1}$).

Actualmente o valor limite de concentração de fenol nas águas de consumo humano estabelecido pela União Europeia [2] é de $0,5\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ (0,5 ppb), enquanto que o valor limite para a emissão de poluentes para as águas superficiais é de $0,5\text{ mg L}^{-1}$ (0,5 ppm) e para a rede de esgotos é de 1 mg L^{-1} .

As características principais do fenol são apresentadas na Tabela 1.1 [2,3 e 4]:

Tabela 1.1: Propriedades do fenol

Fórmula molecular	C₆H₅OH
Estrutura	
Peso molecular	94,11 (g mol⁻¹)
Ponto de fusão	40,71°C
Ponto de ebulição	182°C
Solubilidade em água (a 25°C)	93 g L⁻¹
Área superficial	$3,05 \times 10^{-19}$ m²/molécula
pK_a	9,89
Raio molecular	0,31 nm

O fenol à temperatura e pressão ambiente é um sólido cristalino higroscópico.

É corrosivo e irritante nas membranas mucosas. Causa a morte se ingerido, inalado ou absorvido pela pele. Provoca queimaduras severas e afecta o sistema nervoso central, fígado e rins. Também é extremamente tóxico para animais.

Os fenóis e seus derivados têm várias aplicações, tais como:

- ✓ Desinfectantes;
- ✓ Preparação de resinas e polímeros;
- ✓ Anti-sépticos no tratamento de queimaduras e também na preparação de explosivos; (exemplo: 2,4,6-trinitrofenol, que recebe o nome vulgar de ácido pícrico)
- ✓ Medicamentos, um exemplo é o ácido o-hidroxibenzóico, conhecido com o nome de ácido salicílico, a partir do qual se obtém o ácido acetilsalicílico, analgésico denominado aspirina;
- ✓ Intermediário químico para a produção de champôs e aditivos para óleos lubrificantes.

1.2. Processos de tratamento de águas residuais

O tratamento de águas residuais pode ser realizado usando métodos físicos (tratamento térmico, destilação, osmose inversa, adsorção em carvão activado, adsorção em resinas), métodos químicos (floculação, coagulação) e métodos químicos oxidativos (ozonização, oxidação fotocatalítica (UV), oxidação Foto – Feton, peroxidação enzimática) [2].

1.3. Adsorção

A adsorção envolve a acumulação de moléculas na superfície externa ou interna (poros) dum adsorvente [5]. Este fenómeno de superfície deve-se às interacções entre o adsorvente, o solvente e o adsorvato.

A Figura 1.1 representa um modelo esquemático dos tipos de interacções existentes entre o adsorvente, adsorvato e solvente [6]:

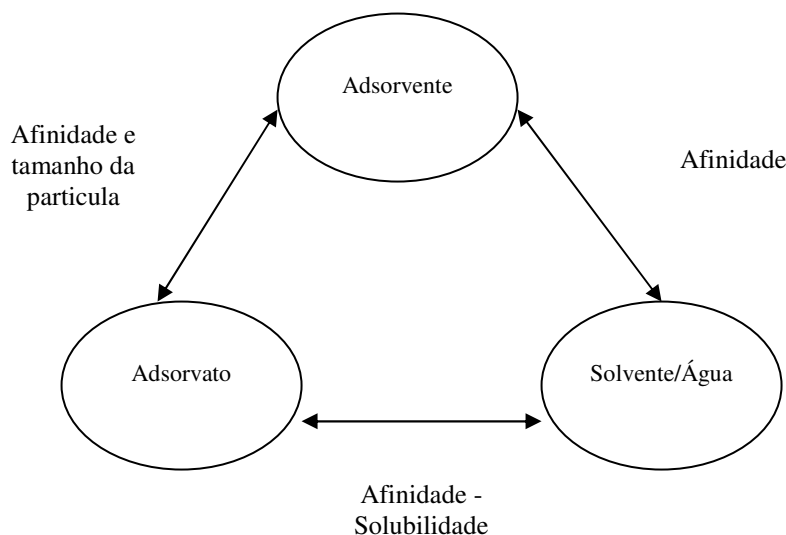


Figura 1.1: Modelo esquemático de adsorção e as interações entre os três componentes envolvidos
Adaptada de [6]

A afinidade existente entre o adsorvente e o adsorvato cria uma força de interação que normalmente controla o processo de adsorção. No entanto, a afinidade entre o adsorvato e o solvente (ex. solubilidade) tem um papel muito significativo na adsorção. Por exemplo, em solução aquosa, compostos hidrofóbicos têm baixa solubilidade e tendem a adsorver-se rapidamente na superfície do adsorvente [6].

A capacidade de adsorção dependerá das forças de interação que existem entre os três componentes.

Dependendo da natureza das forças envolvidas, pode diferenciar-se dois tipos de adsorção [5]:

- Adsorção Física
- Adsorção Química.

Adsorção Física

A **adsorção física ou fisissorção** é um processo semelhante à condensação, envolvendo forças não específicas – forças de van der Waals. Não há alteração química das moléculas adsorvidas e o calor de adsorção é pequeno (da mesma ordem de grandeza do calor de condensação). Podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, e a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta [5].

Adsorção Química

A **adsorção química ou quimissorção** envolve a formação de ligações químicas, pelo que o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reacção. Na adsorção química forma-se uma única camada molecular adsorvida (monocamada ou camada monomolecular) e a força da ligação diminui à medida que a extensão de superfície ocupada aumenta [5].

Na Tabela 1.2 comparam-se as características dos dois tipos de adsorção.

Tabela 1.2: Comparação entre adsorção física e química
Adaptada de [5]

Critério	Adsorção física	Adsorção química
Adsorvente	Todos os sólidos	Alguns sólidos
Adsorvato	Todos os vapores	Alguns gases
Zona de temperatura	Baixa (Próx. p.e)	Geralmente alta
Quantidade adsorvida	Alta	Baixa
Adsorção a baixa P	Baixa	Alta
Adsorção a alta P	Alta	Ligeiro Aumento
Especificidade	Baixa (toda a superfície)	Alta (só centros activos)
Cobertura superficial	Camadas múltiplas	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Frequentemente irreversível
Calor de adsorção	Baixo ($0,5-5 \text{ kcal mol}^{-1}$)	Elevado ($5-100 \text{ kcal mol}^{-1}$)
Energia de activação	Baixa ($< 1 \text{ kcal mol}^{-1}$)	Elevada

O processo de adsorção depende de vários factores, tais como: natureza do adsorvente, natureza do adsorvato e das condições operatórias de adsorção [7,8].

A natureza do adsorvente depende:

- ✓ Área superficial
- ✓ Distribuição de tamanho de poros
- ✓ Conteúdo de cinzas
- ✓ Densidade
- ✓ Tipo de grupos funcionais presentes na superfície.

A natureza do adsorvato depende da:

- ✓ Polaridade
- ✓ Hidrofobicidade
- ✓ Tamanho da molécula
- ✓ Solubilidade
- ✓ Acidez ou basicidade

A eficiência da adsorção é função da compatibilidade entre o tamanho das moléculas a serem adsorvidas e o tamanho de poros. Assim, um carvão em que predomine a existência de microporos, a eficiência de remoção de compostos orgânicos de maior peso molecular é baixa, enquanto que a eficiência de remoção de pequenas moléculas de gases é elevada. As características da fase líquida, pH e temperatura, e o tempo de contacto entre o adsorvente e o adsorvato podem também influenciar significativamente o processo de adsorção.

O processo de adsorção geralmente depende dos seguintes factores [7]:

- ✓ Temperatura
- ✓ Polaridade do solvente
- ✓ Velocidade de agitação
- ✓ Relação sólido-líquido
- ✓ Tamanho das partículas
- ✓ Concentração inicial (adsorvato e adsorvente)
- ✓ Presença de outras espécies competindo pelos sítios de adsorção.

1.4. Adsorvente: carvão activado

O carvão activado é o nome comercial atribuído a um determinado tipo de carvão. Estes são sólidos amorfos com forma microcristalina, compostos essencialmente por carbono. Possuem propriedades adsorventes únicas devido à elevada área superficial, estrutura porosa, elevada capacidade de adsorção e composição química superficial diversificada [9,10]. Normalmente são usados como adsorvente, para a remoção de poluentes orgânicos em águas residuais. Estes compostos são removidos por adsorção física na superfície do carvão.

Os carvões activados podem ser obtidos a partir de uma grande variedade de matérias-primas, sob forma de pó ou na forma granular [11,12]. O carvão activado granular (CAG) é um dos carvões indicados como adsorvente para a eliminação de compostos clorados, aromáticos, poliaromáticos, pesticidas, herbicidas, detergentes e matéria orgânica natural. Estes compostos

são responsáveis pela cor, odor e sabor de muitas das águas de fontes naturais. Este tipo de carvão pode ser utilizado em fase líquida e gasosa. São adsorventes que podem ser regenerados usando vapor, solventes ou ar comprimido. O tamanho máximo das partículas do carvão activado granular varia entre 0,6 – 4 mm. O carvão activado em pó é usado igualmente em fase líquida e gasosa. O tamanho máximo das partículas do carvão activado em pó é aproximadamente de 50 µm permitindo velocidades de adsorção mais elevadas [12]. Após a adsorção, o carvão é separado do líquido por filtração, decantação ou centrifugação, não sendo normalmente possível a sua regeneração.

Recentemente têm sido desenvolvidos outros processos de fabrico de carvão activado, como por exemplo fibras de carbono [3]. As fibras de carbono activado devido ao pequeno diâmetro dos filamentos têm uma elevada área superficial externa, reduzindo os problemas das limitações difusionais.

1.5. Materiais precursores

De um modo geral, todo o material carbonáceo pode ser usado como precursor para a preparação de carvão activado. A escolha da matéria-prima depende de dois factores principais, que são a disponibilidade e o custo.

Assim, com a excepção de algumas aplicações que exigem materiais com propriedades específicas, os precursores são carvões minerais – turfa, carvão betuminoso, e derivados de biomassa. Estes últimos são obtidos de subprodutos da actividade agro-industrial [13], tais como: resíduos de madeira, cascas de nozes [14], cascas de amêndoas, cascas de arroz, cascas de avelãs, cascas de coco, caroços de fruta [15,16], caroços de azeitona [14,15] e resíduos de café [17]. Este tipo de material tem um elevado teor de carbono fixo e baixo teor de componentes inorgânicos, sendo estes precursores adequados para a produção de carvão activado [18].

A selecção da matéria-prima ou precursor é baseada principalmente nos seguintes critérios [3,18]:

- ✓ Baixo conteúdo de matéria inorgânica, cinza;
- ✓ Facilidade de activação;
- ✓ Alta razão carbono fixo/cinza;
- ✓ Disponibilidade e baixo custo;
- ✓ Baixa degradação durante o armazenamento.

O uso de subprodutos agro-industriais tem como vantagem o facto de estarem disponíveis em grandes quantidades e de o seu valor comercial ser muito baixo ou até nulo. A transformação de desperdícios, num produto com valor acrescentado, como é o caso dos carvões activados, é uma forma de os valorizar.

A utilização de carvões activados como adsorventes continua a ser um processo dispendioso, principalmente devido à dificuldade de regeneração. Tal facto provocou um maior interesse na investigação de novas tecnologias que permitam produzir carvões activados a custo reduzido [19].

1.6. Estrutura do carvão activado

O carvão activado é um sólido amorfo constituído essencialmente por carbono, possuindo uma estrutura porosa e com baixo teor de heteroátomos (oxigénio, hidrogénio, fósforo e azoto).

Podem conter até 20% em matéria mineral (cinzas). Estes heteroátomos conferem polaridade à superfície do adsorvente, favorecendo a adsorção de moléculas polares.

Este material é caracterizado por ter uma estrutura muito heterogénea, tanto em relação à sua geometria quanto à sua composição química. A heterogeneidade geométrica é o resultado das diferenças entre o tamanho e forma dos poros. A heterogeneidade química está associada com a presença de diferentes grupos funcionais na superfície, principalmente grupos oxigenados que se localizam na periferia da estrutura gráfica. Assim, tanto a heterogeneidade química como a geométrica contribuem para as propriedades específicas de adsorção [20,21].

O carvão activado é constituído por camadas de grafite distorcidas e cruzadas, ligadas umas às outras, formando uma rede tridimensional. Os espaços entre essas camadas dão origem à porosidade do carvão, conforme está ilustrado na Figura 1.2 [22].

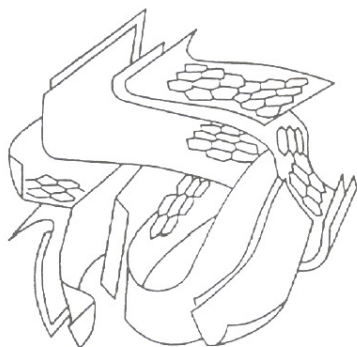


Figura 1.2: Representação esquemática da estrutura do carvão activado
Adaptada de [22]

A estrutura desorganizada e consequentemente as características texturais do carvão activado dependem do material precursor, do seu pré-tratamento e da sua activação [18].

Os poros dos carvões activados podem ser classificados, segundo a classificação I.U.P.A.C, em três grupos principais de acordo com as suas dimensões [23]: **microporos**, **mesoporos** e **macroporos**.

Os **microporos** possuem um diâmetro médio inferior a 2 nm, contribuindo para a maioria da área superficial, que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. São preenchidos a pressões relativas baixas em consequência da sobreposição dos potenciais de adsorção de paredes opostas. Os microporos dividem-se ainda em *ultramicroporos* e *supermicroporos* com dimensões <0,7 nm e no intervalo 0,7 – 2 nm, respectivamente.

Os **mesoporos** possuem um diâmetro médio entre 2 nm – 50 nm, os quais são importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes. Permitem que o adsorvato chegue aos microporos, sendo também designados por poros de transporte.

Os **macroporos** possuem um diâmetro médio superior a 50 nm, sendo normalmente considerados sem importância para a adsorção e a sua função é servir como meio de transporte para as moléculas de adsorvato até aos poros mais pequenos situados no interior do carvão. Apresentam área superficial reduzida, não podendo ser preenchidos por condensação capilar. Podem influenciar a cinética do processo de adsorção.

A Figura 1.3 mostra a representação esquemática dos vários tamanhos de poros.

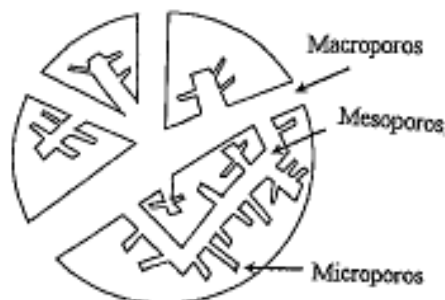


Figura 1.3: Representação esquemática dos poros de um carvão activado

As propriedades adsorventes destes materiais devem-se principalmente à elevada superfície interna. A maior parte da superfície do carvão activado deve-se à presença de microporos, sendo estes os principais responsáveis pela capacidade de adsorção [12]. No entanto, os mesoporos e os macroporos desempenham um papel importante no processo de adsorção, no sentido em que facilitam o acesso aos microporos que se encontram no interior do carvão. Devido às características texturais destes materiais, estes podem adsorver selectivamente adsorvatos com diferentes dimensões, funcionando como peneiros moleculares. A adsorção de um soluto numa solução, geralmente requer a presença de meso e macroporos para além dos microporos. Consoante a aplicação é necessário uma diferente distribuição de tamanho de poros, dependendo essa distribuição, da escolha do precursor e das condições do processo de activação [24].

1.7. Preparação de carvões activados: activação química e física

As propriedades finais do carvão activado dependem do precursor usado e do processo de activação [18]. A maior parte da estrutura porosa é criada durante a preparação do carvão activado. A activação permite obter uma determinada distribuição de tamanho de poros, uma vez que remove os átomos de carbono das zonas mais reactivas, aumentando o tamanho e a quantidade de poros. A remoção de átomos de carbono durante o processo de activação não é uniforme devido à diferente cristalinidade do carvão, originando uma superfície heterogénea.

Na maioria dos casos, os carvões activados, são preparados através da carbonização dos precursores tratando a superfície com gases oxidantes (activação física), ou por carbonização de materiais precursores misturados com produtos químicos desidratantes, em condições adequadas para desenvolver porosidade (activação química) [12].

As etapas de carbonização e activação consistem em:

Carbonização: a carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise), do precursor em atmosfera inerte, a temperaturas superiores a 600°C. Nesta etapa removem-se componentes voláteis e gases leves (CO , H_2 , CO_2 , CH_4), obtendo-se uma massa de carbono fixo com uma estrutura porosa primária. Os átomos de carbono residual são então agrupados em camadas aromáticas lisas conhecidas como cristalitos grafíticos elementares. A disposição desses cristalitos é irregular, deixando interstícios livres entre eles. Esses espaços estão preenchidos ou

bloqueados com carbono desorganizado. Formam-se poros muito finos e fechados, e o produto carbonizado tem geralmente uma pequena capacidade de adsorção [22,25].

Os parâmetros que determinam a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são: a velocidade de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria-prima.

Activação: Após a pirólise (carbonização) procede-se à activação. Este procedimento consiste em submeter o material carbonizado a reacções secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental no processo de produção de carvão activado, pois permite aumentar a porosidade do carvão. Pretende-se no processo de activação, otimizar as condições experimentais (temperatura, velocidade de aquecimento, tempo de contacto) de modo a obter um adsorvente com propriedades texturais adequadas para uma aplicação específica.

Existem dois processos de activação: a Activação Física e a Activação Química.

Activação Física:

A activação física ou activação térmica efectua-se normalmente em duas etapas: carbonização numa atmosfera inerte (azoto) e activação com um gás oxidante (dióxido de carbono ou vapor de água) numa gama de temperaturas entre 800 e os 1000°C.

A carbonização remove heteroátomos tais como o hidrogénio e o oxigénio, enriquecendo o material em carbono, criando uma estrutura porosa pouco desenvolvida.

Neste tipo de activação a evolução da microporosidade é relativamente semelhante para ambos os agentes activantes (dióxido de carbono e vapor de água), com um máximo de perda de massa entre 40 – 50%. A contínua gaseificação com dióxido de carbono pode resultar na diminuição do volume de microporos o que indica que há um alargamento dos microporos para dar origem a mesoporos [3].

Activação Química:

A activação química implica a impregnação do material precursor com um agente desidratante. Normalmente, os compostos usados são ácido fosfórico [15,16], cloreto de zinco [15], hidróxido de potássio [14,15], entre outros. Seguidamente o material impregnado sofre uma pirólise a temperaturas entre os 400 e 1000°C e posteriormente procede-se a uma lavagem exhaustiva para retirar o agente activante ou produtos da reacção [3,9,24].

O rendimento do processo é relativamente elevado, isto é, pode exceder o do método de activação física até 30% em massa. Outras vantagens da activação química são: (a) a simplicidade, uma vez que não é necessária a carbonização prévia da matéria-prima, (b) baixas temperaturas de activação e (c) bom desenvolvimento da estrutura porosa [18].

A principal diferença entre os dois processos é que, durante a activação física, as etapas de carbonização e activação são independentes. Na activação química essas etapas não podem ser separadas, sendo que o agente químico age durante a própria carbonização do precursor.

Dependendo da natureza do material precursor e otimizando as condições experimentais, podem obter-se carvões com diferentes distribuições de tamanho de poros (micro, meso e macroporos) [3].

Após a preparação do carvão, este pode ser submetido a vários tratamentos da sua superfície de modo a melhorar a sua capacidade de adsorção.

Neste trabalho em concreto, alguns dos carvões activados foram impregnados com TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. A superfície dum carvão foi modificada quimicamente por oxidação com HNO_3 (liq.).

1.8. Caracterização dos carvões

Os métodos de caracterização dos carvões activados têm como objectivo determinar as características texturais e químicas da superfície. Para a caracterização textural determina-se a área superficial, o volume poroso e a distribuição de tamanho de poros. Na caracterização das propriedades químicas determina-se a composição química da superfície, identificando e quantificando os grupos de superfície. Estes grupos têm um papel importante na adsorção [9].

1.8.1. Caracterização da estrutura porosa – Caracterização textural

Devido à importância da distribuição do tamanho de poros é necessário caracterizar a estrutura porosa do carvão activado, e para isso existem várias técnicas, sendo a adsorção física de gases e vapores uma das mais utilizadas.

Adsorção Gás-Sólido

Quando um gás ou um vapor entra em contacto com um sólido previamente desgaseificado, parte do mesmo desloca-se e acumula-se junto da superfície do sólido, dando origem à interface sólido-gás. Este fenómeno designa-se por adsorção e pode ser descrito, como o aumento da concentração dos gases ou vapores na vizinhança dos sólidos.

As quantidades adsorvidas por unidade de massa de adsorvente dependem para cada sistema adsorvente – adsorvato, da área acessível, da temperatura e da pressão de equilíbrio [23].

Área interna e Área externa

A área acessível de um sólido aumenta com o estado de divisão do sólido, mas depende principalmente da porosidade da superfície.

Considera-se que a área externa corresponde à área das proeminências e cavidades que são mais largas do que profundas, e a área interna às paredes dos poros e fendas que têm uma profundidade superior à largura. Na prática a distinção entre a área total, área interna ou área externa relaciona-se essencialmente com os valores determinados pelos diferentes métodos de avaliação da área específica.

Os sólidos porosos têm normalmente um valor de área interna muito superior ao valor da área externa [23].

A adsorção é um processo espontâneo, ou seja, a variação da energia livre é $\Delta G < 0$. Por outro lado, o fenómeno é acompanhado por uma diminuição do número de graus de liberdade, pois as moléculas adsorvidas só podem deslocar-se sobre a superfície, isto é, $\Delta S < 0$.

Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, terá que ser $\Delta H < 0$, ou seja, a adsorção é um processo exotérmico. Portanto, a quantidade de gás adsorvido no equilíbrio diminui quando a temperatura aumenta (princípio de Le Chatelier – van't Hoff) [5].

Isotérmicas de adsorção para sistemas gás-sólido

A isotérmica de adsorção é a relação entre quantidades adsorvidas e pressão de equilíbrio, que pode ser definida entre $p=0$ e $p=p^0$ (pressão de saturação do adsorvato à temperatura de adsorção e à qual o vapor passa ao estado líquido independentemente da presença de adsorvente). As quantidades adsorvidas são geralmente expressas em grama ou mol por grama de adsorvente.

A análise de numerosos resultados experimentais de adsorção, permite classificar as isotérmicas de equilíbrio de adsorção em seis tipos característicos, representados na Figura 1.4 [5, 26]. (A classificação originalmente proposta por Brunauer, Deming, Deming e Teller [27] incluía apenas 5 tipos, de I a V)

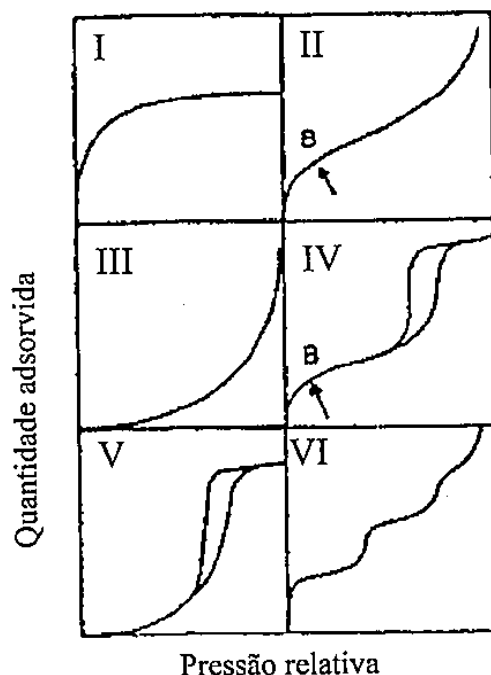


Figura 1.4: Classificação das isotérmicas de equilíbrio de adsorção
Adaptada de [5]

Analisando as isotérmicas de adsorção obtidas experimentalmente, podem tirar-se algumas conclusões sobre a textura porosa do material.

As isotérmicas do tipo I caracterizam-se pela existência de um patamar, que se começa a definir a partir de pressões relativas baixas. Correspondem ao mecanismo de adsorção em microporos e são características de sólidos essencialmente microporosos (sem outro tipo de poros) e com áreas geométricas desprezáveis. O patamar corresponde ao enchimento completo dos microporos, e portanto a sua altura é proporcional ao volume de microporos. Esta isotérmica representa também a adsorção química, caso em que o valor limite corresponde à formação de uma camada monomolecular adsorvida nos centros activos.

As isotérmicas dos tipos II e III são características da adsorção em multicamadas. Podem ocorrer em sólidos não porosos (neste caso, a adsorção ocorre na superfície geométrica das partículas do material), em sólidos macroporosos ou ainda, em materiais com mesoporos de

geometria tal, que a condensação só pode ocorrer à pressão de saturação (caso dos mesoporos em forma de fenda entre placas paralelas).

As isotérmicas dos tipos IV e V, que apresentam um patamar bem definido a pressões relativas altas, indicam a ocorrência de condensação capilar. O patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com o adsorvido no estado líquido. Assim, o volume total de poros pode ser estimado pela regra de Gurvitsch, convertendo a quantidade máxima adsorvida, n^a_{sat} , lida no patamar, em volume de líquido: $V_P = n^a_{sat} V^l_M$, sendo V^l_M o volume molar do adsorvido no estado líquido. Estas isotérmicas observam-se em sólidos mesoporosos cuja geometria permite a ocorrência de condensação capilar.

A isotérmica do tipo VI (em degraus) ocorre em superfícies uniformes não porosas, e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

As isotérmicas dos tipos III e V são pouco frequentes e são características de interações gás-sólido fracas.

O fenómeno de histerese ilustrado nas isotérmicas dos tipos IV e V (Fig.1.4) está associado com diferentes pressões de saturação durante a condensação do vapor e durante a evaporação do líquido nos poros.

Num material com microporos associados a outros tipos de poros onde possa ocorrer adsorção em multicamadas ou condensação capilar, obtém-se isotérmicas dos tipos II ou IV, respectivamente [5].

De um modo geral, as isotérmicas de adsorção características de carvões activados são as apresentadas na Figura 1.5:

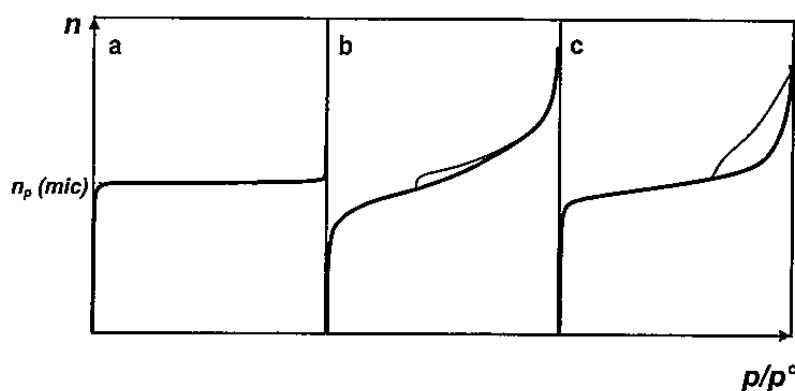


Figura 1.5: Representação esquemática das isotérmicas de adsorção de carvões activados
Adaptada de [28]

A isotérmica do tipo **a**, corresponde a um carvão com uma distribuição estreita de microporos (presença maioritária de ultramicroporos). A forma da isotérmica indica que o processo de preenchimento de poros está completo a pressões relativas muito baixas, uma vez que a quantidade de gás adsorvido se mantém constante até pressões relativamente elevadas, obtendo-se um patamar bem definido paralelo ao eixo das pressões relativas.

A isotérmica do tipo **b**, corresponde a carvões com uma distribuição de tamanho de microporos mais alargada (presença maioritária de supermicroporos), como indica a abertura do “joelho” da isotérmica, exibindo uma área externa elevada, não possuindo um patamar definido. Nestes carvões existem também mesoporos.

A isotérmica do tipo **c**, corresponde a carvões com uma distribuição estreita de microporos, com mesoporos largos, que resulta no desvio linear a pressões relativas elevadas.

Dependendo da forma dos poros, quando a pressão do sistema diminui durante a dessorção, a evaporação do adsorvato condensado nos mesoporos pode ocorrer a pressões inferiores àquela em que ocorreu a condensação, levando à formação de um anel de histerese, representado nas isotérmicas **b** e **c** [28].

Segundo a classificação I.U.P.A.C podem identificar-se quatro tipos principais de histerese, como indica a Figura 1.6. Cada um deles está associado a uma determinada geometria dos poros [5].

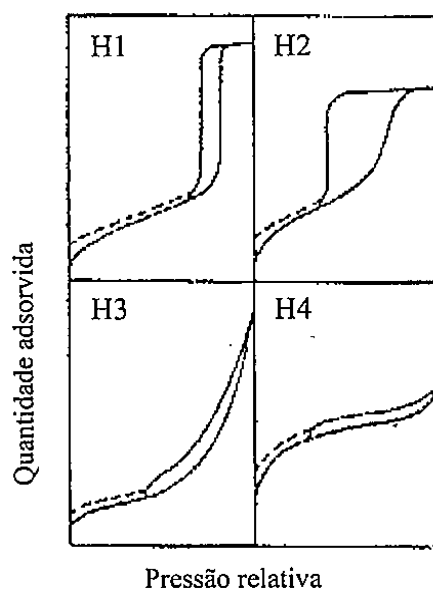


Figura 1.6: Representação dos tipos de histerese
Adaptada de [5]

Histerese Tipo 1: Caracterizada por dois ramos da isotérmica quase paralelos. Normalmente está associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente. O modelo geométrico conveniente para os mesoporos é o de cilindros abertos nas duas extremidades. Assim, os ramos da isotérmica serão tanto mais verticais quanto mais estreita a distribuição de tamanho dos mesoporos.

Histerese Tipo 2: Isotérmica em que só o ramo de dessorção é praticamente vertical. Associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros do tipo gargalo estreito e corpo largo (poros em forma de tinteiro), sendo a distribuição de tamanhos mais apertada.

Histerese Tipo 3: Caracterizada por dois ramos da isotérmica assintóticos relativamente à vertical $p/p^0=1$. Está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda.

Histerese Tipo 4: Caracterizada por dois ramos da isotérmica quase horizontais e paralelos para uma extensa gama de valores de abcissa. Este tipo está também associado a poros estreitos em fenda; o carácter tipo I da isotérmica é indicativo da presença de microporos [5].

Em muitos sistemas, particularmente nos que apresentam microporos, observa-se com frequência a histerese até baixas pressões (indicada a tracejado na Figura 1.6). Este fenómeno está associado à expansão de estruturas porosas pouco rígidas, à adsorção irreversível de moléculas de tamanho próximo da largura dos poros ou a uma adsorção química irreversível. Resta referir que, em algumas geometrias de poros para as quais não há histerese, os meniscos são iguais na condensação e evaporação. É o caso dos poros cilíndricos fechados numa das extremidades, dos poros cónicos e poros em cunha.

Adsorção de N₂ a 77K – Determinação da Área de B.E.T. e Volume Poroso

Uma das técnicas de caracterização textural baseia-se na obtenção da isotérmica de adsorção de N₂ a 77K (-196°C), utilizada para a determinação de certos parâmetros quantitativos que caracterizam a estrutura porosa de um adsorvente. Um dos parâmetros é a área específica ou área de B.E.T. e volume poroso. A adsorção de azoto a 77K é recomendada excepto para sólidos de área específica muito baixa ($< 5\text{m}^2\text{ g}^{-1}$), obtendo-se geralmente uma isotérmica do tipo II ou IV, à qual se pode aplicar a equação de B.E.T. [5, 12].

Método de B.E.T.

A aplicação da equação de Brunauer – Emmett – Teller (B.E.T.) é muito comum para analisar isotérmicas de adsorção de carvões activados, permitindo a determinação da área superficial específica, A_{BET} .

A equação de B.E.T. é dada por:

$$\frac{p/p^0}{n(1 - p/p^0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} (p/p^0) \quad (1.1)$$

Em que, p e p^0 correspondem respectivamente à pressão de equilíbrio e à pressão de saturação à temperatura de realização do ensaio, n representa a quantidade adsorvida à pressão p , n_m a quantidade adsorvida na monocamada e c a constante de B.E.T.

Representando graficamente a equação de B.E.T., pode determinar-se o número de moles adsorvidas na monocamada, n_m e a constante de B.E.T., c , pelos valores do declive e ordenada na origem, da recta ajustada aos valores experimentais.

A área específica ou área de B.E.T. é determinada a partir da seguinte equação:

$$A_{\text{BET}} = N \times n_m \times a_m \quad (1.2)$$

Em que, N é a constante de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), n_m é a capacidade da monocamada (mol g^{-1}) e a_m a área ocupada por uma molécula de adsorvido (para o azoto $a_m = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$).

No caso dos carvões activados, a equação de B.E.T. só é válida para valores de p/p^0 entre 0,05 e 0,15.

As áreas de B.E.T. no caso de materiais microporosos servem apenas para comparar diferentes amostras do mesmo material. A caracterização mais rigorosa exige a análise da isotérmica por métodos baseados em isotérmicas padrão.

O **volume poroso** é outro parâmetro que permite caracterizar os adsorventes. Como já referido anteriormente, os carvões activados podem apresentar, microporos (ultramicroporos e supermicroporos), mesoporos e macroporos.

Para a determinação do volume total de poros, volume de microporos (ultramicroporos e supermicroporos) e volume de meso e macroporos usando as isotérmicas de N₂ podem ser utilizados diferentes métodos tais como: método Dubinin-Radushkevick (D.R.), método α e método t.

Adsorção de CO₂ a 273K – Determinação do Volume de Ultramicroporos

As isotérmicas de adsorção de CO₂ são obtidas, normalmente, a 273K (0 °C), tendo como pressão máxima a pressão atmosférica. Uma vez que esta é aproximadamente 3% da pressão de saturação do CO₂ a 273K, apenas os poros com dimensões bastante reduzidas são preenchidos. A aplicação da equação D.R. às isotérmicas de CO₂ permite obter o volume de ultramicroporos [1, 24, 29].

Método Dubinin – Radushkevick

O volume de microporos, como já foi referido, é um dos parâmetros mais utilizados na caracterização textural do carvão activado podendo ser determinado pela equação de Dubinin-Radushkevick (D.R.). Esta equação baseia-se na teoria do potencial de Polanyi admitindo que o processo de adsorção envolve o preenchimento do volume microporoso e não a formação de diversas camadas nas paredes dos poros [28].

A equação do método D.R. na forma linearizada é dada por:

$$\log V = \log V_0 - D \log^2(p^0/p) \quad (1.3)$$

Em que:

$$D = 0,434B(T/\beta)^2$$

$$B = 5,304(R/E_0)^2$$

Sendo:

V o volume ocupado pela fase adsorvida, V₀ o volume de microporos (designado também por V_{DR}), B uma constante independente da temperatura e característica da estrutura porosa do

adsorvente, T a temperatura a que o processo de adsorção ocorre, β corresponde a uma constante designada por “coeficiente de afinidade), R a constante dos gases perfeitos, E_0 a energia característica da adsorção e p e p^0 correspondem à pressão de equilíbrio e à pressão de saturação, respectivamente [28].

Representando-se graficamente a equação de D.R. obtém-se o volume de microporos.

Esta representação gráfica é linear apenas para valores baixos de pressões relativas. Verifica-se que no caso de sólidos não exclusivamente microporosos, existem desvios à linearidade, desvios esses que se acentuam com o aumento progressivo dos valores de pressões relativas. A explicação mais usual para este tipo de desvios é a condensação capilar nos mesoporos. No entanto, existe alguma controvérsia no que diz respeito à definição da zona de linearidade que dever ser escolhida para a determinação do volume de microporos por este método. A zona linear é a que corresponde a baixas pressões, mas não existem limites definidos dentro dessa zona. A escolha da zona de linearidade depende de cada adsorvente. Geralmente observa-se linearidade numa gama de pressões de 10^{-4} a 0,01 [23].

Métodos baseados na isotérmica padrão

Estes métodos baseiam-se na comparação entre a isotérmica experimental e as isotérmicas de referência obtidas em sólidos não porosos.

A isotérmica de adsorção de um dado gás sobre um sólido, a uma dada temperatura, depende da natureza do gás e do sólido.

Contudo, para um dado gás (ex. N_2) adsorvido sobre uma série de materiais não porosos de diferentes áreas específicas, mas de natureza não muito diferente (ex. óxidos metálicos), pode esperar-se que a forma da isotérmica varie pouco, já que o único mecanismo envolvido é a adsorção física (na ausência de poros). As diferentes isotérmicas deveriam poder sobrepor-se por simples ajuste da escala das quantidades adsorvidas no equilíbrio, ou seja, normalizando esta variável, de forma a obter-se uma isotérmica padrão. Para tal, pode representar-se alternativamente, em função de p/p^0 :

n^a/S , quantidade adsorvida por unidade de área

n^a/n_m^a , número médio de camadas monomoleculares, com n_m^a = capacidade da monocamada

$t' = (n^a/n_m^a)\sigma$, espessura média do filme adsorvido, com σ = espessura de uma monocamada ($\sigma = 0,354$ nm para o azoto a 77K)

$\alpha = n^a/n_{0,4}^a$, em que $n_{0,4}^a$ é a quantidade adsorvida a $p/p^0 = 0,4$.

As mais usadas são as variáveis **t** e α_s .

A isotérmica padrão deve ser seleccionada em cada caso com base na semelhança de propriedades químicas da superfície, sendo o padrão, um sólido não poroso.

A condensação capilar origina desvios à linearidade relativamente ao padrão a altas pressões relativas, enquanto que a presença de microporos origina desvios a baixas pressões. Um método conveniente para detectar desvios entre o sólido em estudo e o padrão não poroso consiste em traçar a curva-t ou curva α_s [5].

Método t

Primeiramente foi proposto que se utilizasse como factor de normalização das isotérmicas, a quantidade adsorvida correspondente à monocamada, n_m , que em geral é determinada pelo método de B.E.T. Seguidamente foi proposto que a isotérmica reduzida, ou seja, a curva n^a/n_m^a **versus** p/p^0 fosse convertida na “curva t”, sendo **t**, a espessura estatística do filme adsorvido, que pode ser estimada com a seguinte relação:

$$t' = \left(\frac{n'}{n_m} \right) \sigma \quad (1.4)$$

Em que:

n' é a quantidade adsorvida a uma dada pressão relativa, n_m é a quantidade adsorvida correspondendo à monocamada e σ é a espessura média de uma única camada adsorvida.

A configuração da “curva t” é afectada pelo adsorvente, principalmente na zona de baixas pressões, facto que levou à determinação experimental de várias curvas t, determinadas em sólidos não porosos com diferentes composições.

O método de t foi proposto por Lippens e Bóer, e consiste em comparar a isotérmica experimental com uma “curva t”. A comparação é feita graficamente, como mostra a Figura 1.7. Assim, representa-se a quantidade adsorvida obtida na curva experimental, para um valor de p/p^0 , versus o valor de t obtido na “curva t” para o mesmo valor de p/p^0 [5,28].

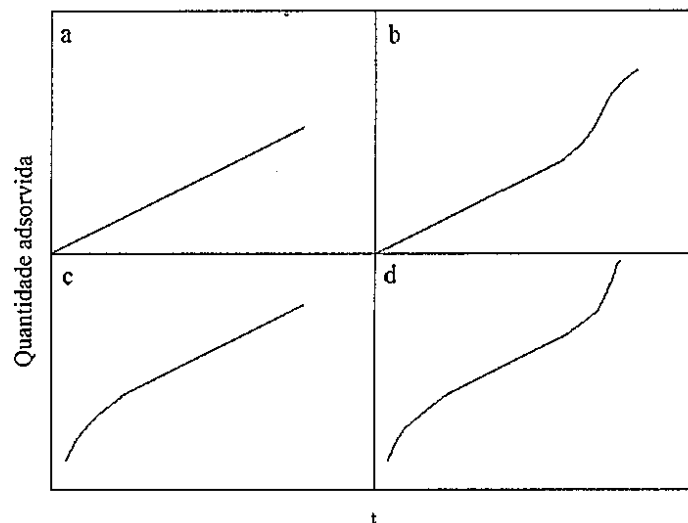


Figura 1.7: Tipos de curva t (ou as)
Adaptada de [5]

No caso **a**, a representação é linear desde a origem, o que traduz a presença de um sólido com características texturais idênticas às do sólido de referência, ou seja, sem porosidade.

No caso **b**, observa-se um desvio positivo para valores de t , que revela efeitos de condensação capilar, o que significa que o sólido é mesoporoso.

No caso **c**, os desvios negativos para baixos valores de t indicam a existência de microporos que são preenchidos a pressões muito baixas.

No caso **d**, verifica-se a existência quer de desvios negativos, quer de desvios positivos, concluindo que o adsorvente tem microporos e mesoporos [5].

Nos casos **a** e **b**, o declive das rectas que passam pela origem é proporcional à área específica total, A_t , enquanto que no caso **c** e **d**, o declive da parte linear da representação é proporcional ao valor da área externa do adsorvente, A_{ext} . No caso **c** e **d**, extrapolando até ao eixo das ordenadas a parte linear da representação t , obtém-se a quantidade de adsorvato retido nos microporos, que pode ser convertida em volume de líquido, sendo uma estimativa do volume de microporos [5].

Método α

A isotérmica padrão reduzida, usada neste método, obtém-se dividindo os dados de adsorção padrão, n , por $n_{0,4}$ (quantidade adsorvida pelo material de referência a $p/p^0 = 0,4$). Este quociente é designado por α_s . A isotérmica reduzida para o adsorvente padrão não poroso é dada pela representação gráfica de α_s versus p/p^0 [30].

A curva α_s para o sistema em estudo é obtida pelo gráfico da quantidade ou volume adsorvido pela amostra versus α_s .

Os volumes de microporos são obtidos pela extrapolação da zona linear. Os valores são concordantes com os calculados pelo método D.R. apenas para os carvões que apresentam uma estreita microporosidade. As diferenças observadas entre os dois métodos dependem da gama de pressões relativas escolhida.

As curvas α_s , para as isotérmicas de azoto, permitem determinar o volume microporoso total, incluindo os microporos mais estreitos (ultramicroporos, $< 0,7\text{nm}$) e os microporos mais largos (supermicroporos, $0,7 - 2\text{nm}$). Para a determinação do volume de microporos, utilizam-se duas regiões lineares dos gráficos α_s . A primeira zona linear corresponde a $\alpha_s < 1$, sendo o declive dessa recta, o valor da área superficial de microporos e a ordenada na origem corresponde ao volume de microporos mais estreitos, *ultramicroporos*. A segunda zona linear corresponde a valores de α_s mais elevados, correspondendo o declive à área superficial externa e a ordenada na origem ao volume total de microporos. Esta análise permite uma estimativa semiquantitativa da distribuição de tamanho dos microporos, se se considerar que:

- 1) Os poros são rígidos e não são distorcidos durante as medições de adsorção física;
- 2) Os ultra e supermicroporos possuem as dimensões de $0,7\text{nm}$ e $0,7 - 2\text{nm}$ respectivamente [28, 31].

1.8.2. Caracterização química da superfície

A química da superfície dos materiais carbonosos depende essencialmente, dos grupos funcionais presentes, sobretudo dos grupos oxigenados. Estes determinam a carga da superfície, a hidrofobicidade e a densidade electrónica das camadas grafíticas [11].

Os grupos funcionais oxigenados podem ser: ácidos carboxílicos, fenóis, lactonas, aldeídos, cetonas, quinonas, hidroquinonas, anidridos ou éteres.

Os grupos carbonilos, carboxílicos, fenóis, hidroxilos e lactonas tornam a superfície ácida, enquanto que, a existência de estruturas do tipo pironas, cromeno e quinonas contribuem para um carácter básico da superfície.

A Figura 1.8 representa os principais grupos funcionais oxigenados que podem existir na superfície do carvão.

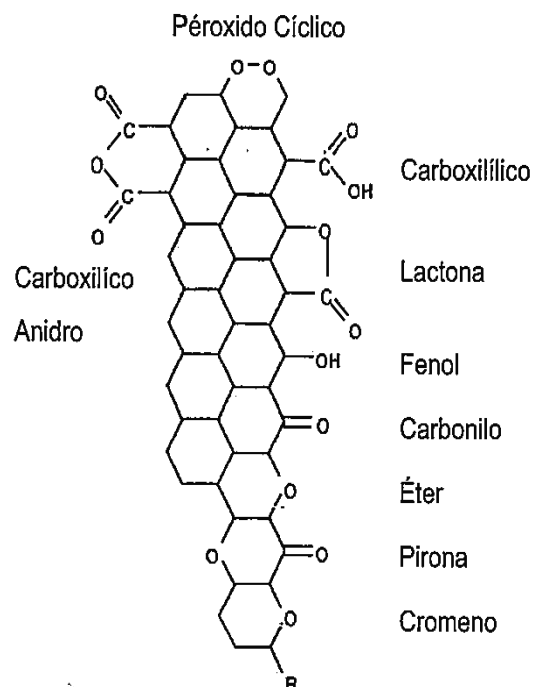


Figura 1.8: Principais grupos funcionais oxigenados existentes na superfície de um carvão activado
Adaptada de [9,24]

O carvão em solução aquosa desenvolve na superfície uma carga proveniente da dissociação dos grupos funcionais. Esta carga depende do pH do meio e das características da superfície do carvão [11].

A carga superficial negativa provém da dissociação dos grupos superficiais de carácter ácido, como os grupos carboxílicos e fenólicos. A origem da carga superficial positiva (em carvões sem grupos nitrogenados) pode dever-se a grupos de oxigénio de carácter básico, como as pironas ou cromenos, ou à existência de regiões ricas em electrões π , nas camadas gráficas, que actuam como bases de Lewis, as quais aceitam protões da solução aquosa [11,32]. Muitas propriedades dos materiais carbonáceos, em particular a percentagem de humidade e o seu comportamento na adsorção, dependem do oxigénio quimissorvido [33]. O carvão activado tem uma quantidade apreciável de heteroátomos, como o oxigénio e o hidrogénio, que estão quimicamente ligados à sua estrutura, ou presentes nas cinzas. A matéria mineral (cinzas) do adsorvente tem, normalmente, um efeito nocivo na adsorção, uma vez que pode adsorver preferencialmente água, reduzindo a adsorção do adsorvato [11]. Além do oxigénio e hidrogénio, existem outros heteroátomos como o azoto, e fósforo. Os grupos funcionais de azoto são aminas e grupos nitro e os de fósforo são fosfatos. Os grupos funcionais podem afectar a capacidade de adsorção.

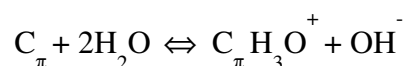
Devido ao carácter anfotérico da superfície do carvão, dada a presença de grupos ácidos e básicos, a capacidade de adsorção depende do valor de pH da solução. Os grupos funcionais podem ser introduzidos e alterados na superfície do carvão, efectuando tratamentos térmicos ou químicos. As condições operatórias destes tratamentos (temperatura, concentração, tempo) permitem obter uma distribuição e quantidade diferente de grupos funcionais [34,35].

Os grupos funcionais oxigenados são introduzidos por tratamentos em fase gasosa com O₂ ou com outros gases oxidantes, (ozono, óxido nitroso, óxido nítrico, dióxido de carbono). Os tratamentos de oxidação em fase líquida são realizados com: ácido nítrico, hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogénio. Estes tratamentos permitem modificar a natureza e a quantidade de oxigénio na superfície do carvão. Por exemplo, o aumento da concentração de ácidos carboxílicos torna o carvão mais ácido e hidrofílico [3,22,35]. Devido ao aumento de oxigénio na superfície do carvão, diminui a densidade electrónica dos planos basais [36,37].

Os carvões com propriedades ácidas ou básicas dependendo do pH da solução, permitem a permuta de catiões ou aniões.

Os tratamentos com oxigénio em fase gasosa realizados a várias temperaturas permitem introduzir diferentes grupos de oxigénio. Verifica-se que nos carvões tratados com oxigénio a temperaturas entre 200-700°C, formam-se quantidades significativas de grupos básicos (ex.: quinonas). No entanto, se estes forem tratados com oxigénio a temperaturas inferiores a 200°C ou superiores a 700°C, formam-se grupos ácidos, como por exemplo fenóis [3,38].

De uma maneira geral, em meio aquoso a natureza básica da superfície grafítica tem sido descrita de acordo com o equilíbrio:



Onde C_π é definido como a “superfície grafítica do carvão activado” que contém electrões π deslocalizados. Esses electrões deslocalizados dariam origem à basicidade (Lewis) que é afectada pela presença de oxigénio (quimissorção).

Assim a basicidade deve-se à presença de estruturas do tipo pirona, representadas na Figura 1.9:

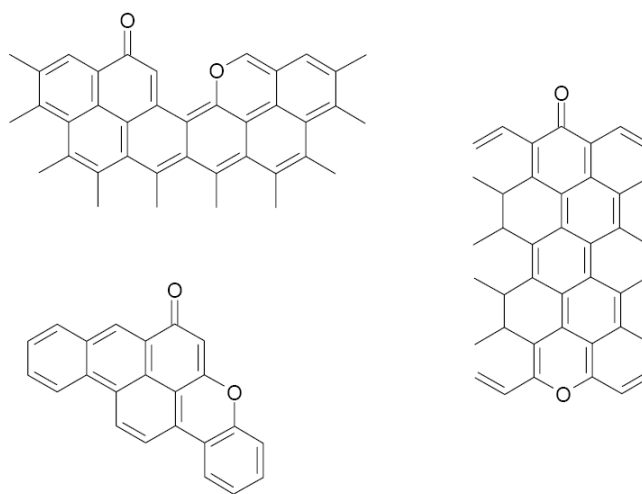


Figura 1.9: Possíveis estruturas de sítios superficiais básicos na camada grafítica, derivados da estrutura pirona
Adaptada de [39]

Existem várias técnicas usadas para caracterizar a superfície química dos carvões activados, destacando-se as seguintes: dessorção a temperatura programada, análise elementar, determinação do valor do pH_{PZC} e determinação do teor de cinzas.

TPD – Dessorção a temperatura programada

A técnica de dessorção a temperatura programada (TPD) permite caracterizar os grupos funcionais que existem na superfície do carvão activado. Esta técnica baseia-se no facto dos grupos funcionais oxigenados se decomporem a diferentes temperaturas, por aquecimento em atmosfera inerte, em CO e CO₂ [35].

A Tabela 1.3 mostra os produtos de decomposição para cada grupo funcional oxigenado e o(s) respectivos intervalo(s) de temperatura. Não existe um consenso quanto ao intervalo de temperaturas de decomposição, pois este depende da textura do material, da velocidade de aquecimento e da geometria do reactor [35].

Tabela 1.3: Decomposição de grupos funcionais de oxigénio por TPD: produtos e intervalo de temperatura de decomposição
Adaptada de [35]

Grupo Funcional	Produtos de decomposição	Temperatura Mínima decomposição (K)	Temperatura Máxima decomposição (K)
Ácido Carboxílico	CO_2	523	523
		373	673
		473	573
Lactona	CO_2	900	900
		623	673
		463	923
Fenol	CO	873	973
Carbonilo	CO	973	1253
		1073	1173
Anidrido Carboxílico	$\text{CO} + \text{CO}_2$	873	873
		900	900
		623	673
Éter	CO	973	973
Quinona	CO	973	1253
		1073	1173

Representando graficamente a quantidade de CO e CO_2 libertada em função da temperatura é possível fazer uma análise quantitativa e qualitativa, dos grupos presentes na superfície do carvão.

A quantificação dos grupos funcionais existentes na superfície do carvão activado é realizada através da desconvolução dos espectros de CO e CO_2 . Após feito o ajuste da curva gaussiana múltipla, a quantidade de cada grupo funcional é determinada pela área abaixo da curva na gama de temperatura correspondente ao grupo em questão.

O espectro de CO_2 é geralmente decomposto em 2 contribuições, correspondendo a ácidos carboxílicos (temperaturas mais baixas) e lactonas (temperaturas mais elevadas).

Os anidridos carboxílicos decompõem-se em CO e CO₂ simultaneamente à mesma temperatura.

O espectro de CO inclui as contribuições de fenóis, carbonilos, éteres e quinonas [35,40,41].

A oxidação em fase gasosa ou em fase líquida permite aumentar a concentração de grupos superficiais de oxigénio, enquanto que o aquecimento sob atmosfera inerte permite remover selectivamente alguns destes grupos funcionais [35].

Análise Elementar

A análise elementar permite determinar o teor de determinados elementos químicos que constituem a superfície química do adsorvente, tais como: carbono, hidrogénio, oxigénio, nitrogénio, enxofre, entre outros. No caso específico dos carvões activados estes possuem uma elevada percentagem de carbono pois é o elemento que mais predomina na sua constituição. A percentagem de todos os restantes elementos é importante, especialmente do oxigénio permitindo dar uma indicação da acidez ou basicidade do material.

pH_{PZC}

Devido ao carácter anfotérico da superfície do carvão activado as propriedades da superfície são influenciadas pelo valor de pH da solução [3].

O valor de pH da solução ao qual a concentração de sítios activos protonados é igual à concentração de sítios activos desprotonados, ou seja, quando a carga global da superfície do carvão é nula designa-se por PZC – Point of Zero Charge (Ponto de Carga Zero – pH_{PZC}).

Assim, para valores de pH da solução superiores ao pH_{PZC} a carga da superfície é predominantemente negativa. Para valores de pH inferiores ao pH_{PZC} a carga da superfície é predominantemente positiva [42].

Normalmente, é comum assumir que para pH < pK_a a adsorção de compostos orgânicos não ionizados não depende da carga superficial do carvão activado. Enquanto que, para pH > pK_a os compostos orgânicos estão dissociados e a adsorção da sua forma iónica depende da carga da superfície [43].

Teor de Cinzas

As cinzas são matéria mineral que fica depois da combustão completa de um material carbonáceo. A sua quantidade e composição variam com o precursor e com os tratamentos (modificações/impregnações) a que o material é sujeito até à forma final. O conteúdo em cinzas pode variar entre valores inferiores a 1% (para materiais precursores relativamente puros) até valores superiores a 10%, atingindo mesmo os 20% [9].

1.9. Adsorção em fase aquosa

A adsorção em fase aquosa é um dos métodos mais utilizados para a remoção de poluentes de águas residuais e depende das características do adsorvente, do adsorvato e do pH da solução, tal como referido na secção 1.1.

1.9.1. Cinética de adsorção – modelos cinéticos

O estudo cinético permite obter a velocidade de adsorção dum composto em solução.

A cinética de adsorção pode ser controlada por quatro etapas diferentes [44,45,46]:

- ✓ Transporte das moléculas de soluto desde a solução para a fronteira externa do filme do sólido;
- ✓ Transporte das moléculas de soluto desde a fronteira externa do filme para a superfície do sólido;
- ✓ Transporte das moléculas de soluto desde a superfície do adsorvente até aos sítios intraparticulares activos;
- ✓ Interação das moléculas de soluto com os sítios disponíveis na superfície interna.

As duas primeiras etapas descrevem a resistência da transferência de massa externa e as duas etapas seguintes descrevem o modelo de difusão intraparticular.

A velocidade de adsorção depende das propriedades estruturais do adsorvente (porosidade, área específica e tamanho da partícula), propriedades do adsorvato (concentração, tamanho molecular) e do tipo de interações entre o adsorvato e os sítios activos do adsorvente [44].

É importante conhecer o tipo de modelo cinético que caracteriza o sistema de adsorção em estudo, uma vez que se pode prever a etapa ou mecanismo limitante do processo de adsorção.

Existem diferentes modelos cinéticos que podem ser usados para explicar o mecanismo de adsorção.

Os tipos de modelos cinéticos estudados foram os seguintes: modelo cinético de pseudo 1ª ordem, modelo cinético de pseudo 2ª ordem, modelo de difusão de transferência de massa externa e modelo difusão de transferência de massa intraparticular.

Modelo Cinético de pseudo 1ª ordem

A equação cinética de pseudo 1ª ordem de *Lagergren* baseada na capacidade de adsorção do sólido, descreve o modelo cinético de pseudo 1ª ordem, pela seguinte expressão [47]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.5)$$

Em que:

k_1 - constante cinética de 1ª ordem (min^{-1})

q_e - quantidade de adsorvato no equilíbrio (mg g^{-1})

q_t - quantidade de adsorvato adsorvido pela superfície no tempo t (mg g^{-1})

A equação é integrada nas condições fronteira $t = 0$, $t = t$, $q_t = 0$ e $q_t = q_t$. Rearranjando a equação obtém-se a equação linearizada:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2,303} \right) t \quad (1.6)$$

A constante de velocidade pode ser obtida do declive da recta do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ vs t .

Modelo Cinético de pseudo 2ª ordem

A equação cinética de pseudo 2ª ordem baseia-se também na capacidade de adsorção do sólido, sendo escrita da seguinte forma [47, 48]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2[q_e - q_t]^2 \quad (1.7)$$

Em que:

k_2 - constante cinética de 2ª ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

q_e - quantidade de adsorvato no equilíbrio (mg g^{-1})

q_t - quantidade de adsorvato adsorvido pela superfície no momento t (mg g^{-1})

Separando as variáveis na equação anterior obtém-se:

$$\frac{dq_t}{[q_e - q_t]^2} = k_2 dt \quad (1.8)$$

Integrando a equação anterior para as condições fronteira $t = 0$, $t = t$, $q_t = 0$ e $q_t = q_t$, tem-se a seguinte equação:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (1.9)$$

Rearranjando:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (1.10)$$

Linearizando obtém-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.11)$$

Representando graficamente $\frac{t}{q_t}$ vs t pode determinar-se k_2 e q_e .

A velocidade inicial de adsorção é $h = k_2 q_e^2$, assim tem-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.12)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{h} + \frac{t}{q_e}} \quad (1.13)$$

[47,48].

Designa-se por tempo de meia vida $t_{1/2}$, o tempo necessário para que o adsorvente remova metade da quantidade de adsorvato inicial. É usado como medida da velocidade de adsorção e é dada pela equação 1.14 [47]:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (1.14)$$

Esta equação é obtida a partir da equação 1.11 considerando $t = t_{1/2}$ e $q_t = q_e/2$.

Modelo de Difusão de Transferência de Massa Externa

Weber e Morris propuseram um modelo de difusão de transferência de massa externa (lei de Fick), expressando a variação da concentração do soluto na solução, C (mg L^{-1}), como função da diferença de concentrações de soluto na solução C e na superfície da partícula C_s de acordo com a equação 1.15 [45, 49,50]:

$$\frac{dC}{dt} = -\beta \cdot S \cdot (C - C_s) \quad (1.15)$$

Em que:

C - concentração de soluto na solução (mg L^{-1})

C_s - concentração de soluto na superfície da partícula (mg L^{-1})

β - coeficiente de transferência de massa externa (m s^{-1})

S - área da superfície de adsorvente por unidade de volume de solução (m^{-1})

O coeficiente de transferência de massa externa, β , pode ser determinado assumindo que: a concentração da superfície C_s é desprezável para $t=0$, a concentração na solução tende para a concentração inicial C_0 e a difusão intraparticular é desprezável.

Assim a equação é simplificada para:

$$\left[\frac{d(C/C_0)}{dt} \right]_{t=0} = -\beta \cdot S \quad (1.16)$$

A velocidade inicial de adsorção, $-\beta \cdot S$ (s^{-1}), é obtida representando graficamente C/C_0 em função de t , fazendo um ajuste polinomial e subsequente derivação para o limite de $t=0$.

Admitindo que as partículas são esféricas, a área superficial é calculada considerando a superfície externa das partículas, sendo S dado por:

$$S = \frac{6 \cdot m}{d_p \cdot \rho_{app} \cdot V_{Sol}} \quad (1.17)$$

Sendo:

m - massa de adsorvente em solução (g)

d_p - diâmetro da partícula (m)

ρ_{app} - densidade aparente do adsorvente (g m^{-3})

V_{sol} - Volume da solução (m^3)

A área específica da superfície é dada pela seguinte expressão:

$$S_p = \frac{6}{d_p \cdot \rho_{app}} \quad (1.18)$$

Em que:

S_p – área específica da superfície de adsorvente ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

O valor de d_p foi obtido pela média dos diâmetros obtidos após a peneiração, enquanto que o valor de ρ_{app} foi estimado por um ensaio que permitiu medir a variação de volume de água.

Modelo de Difusão de Transferência de Massa Intraparticular

Um dos modelos de difusão de transferência de massa intraparticular foi proposto por *Weber e Morris* [49,51]. Pela representação gráfica de q_t em função de $t^{1/2}$ a constante de velocidade de difusão intraparticular, k_i , é determinada pela equação 1.19:

$$q_t = k_i t^{1/2} + \theta \quad (1.19)$$

Em que:

q_t - quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t (mg g^{-1})

k_i - constante de velocidade de difusão intraparticular ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)

θ - espessura da camada limite

Representando graficamente q_t em função de $t^{1/2}$, o valor de k_i é calculado a partir do declive da recta.

Um outro modelo de transferência de massa intraparticular foi proposto por *Urano e Tachikawa* segundo a equação 1.20 [50,52]:

$$-\text{Log}_{10} \left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right] = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot D_i \cdot t}{2,3 d_p^2} \quad (1.20)$$

Representando graficamente $\log [1 - (q_t/q_e)^2]$ em função do tempo, obtém-se o valor de D_i , designado por coeficiente de difusão no sólido.

Equação generalizada da quantidade adsorvida em função do tempo

Segundo um estudo de Y. S. Ho e G. McKay [48], com base no modelo cinético de pseudo 2ª ordem obteve-se correlações empíricas das variáveis q_e , k e h . As correlações empíricas relacionam as variáveis com a concentração inicial C_0 do adsorvato através das seguintes expressões:

$$q_e = \frac{C_0}{A_q C_0 + B_q} \quad (1.21)$$

$$k = \frac{C_0}{A_k C_0 + B_k} \quad (1.22)$$

$$h = \frac{C_0}{A_h C_0 + B_h} \quad (1.23)$$

Fazendo diversos ensaios experimentais, onde se varia a concentração do adsorvato, determinam-se experimentalmente os valores de q_e , k e h . Com os valores obtidos de q_e , k e h e para as várias concentrações iniciais de adsorvato determina-se os valores das constantes, A_q (g mg^{-1}), B_q (g L^{-1}), A_k (mg min g^{-1}), B_k ($\text{mg}^2 \text{ min g}^{-1} \text{ L}^{-1}$), A_h (g min mg^{-1}) e B_h (g min L^{-1}) pelas equações não lineares 1.21, 1.22 e 1.23.

A equação não linear do modelo de pseudo segunda ordem é dada pela equação (1.13).

Substituindo as equações não lineares de q_e e h na equação de pseudo segunda ordem, obtém-se uma equação generalizada da relação entre a quantidade adsorvida q_t e C_0 para qualquer tempo, para um determinado adsorvato e adsorvente. Não é uma equação geral para se aplicar em todo o tipo de carvões e poluentes, mas apenas para um determinado adsorvato e tipo de adsorvente.

$$q_t = \frac{C_0 t}{A_h C_0 + B_h + (A_q C_0 + B_q) t} \quad (1.24)$$

Igualmente, os valores de q_e , k e h estão relacionados com a concentração inicial do adsorvente, m_s , através das equações 1.25, 1.26 e 1.27 [48]:

$$q_e = A_q m_s^{B_q} \quad (1.25)$$

$$k = A_k m_s^{B_k} \quad (1.26)$$

$$h = A_h m_s^{B_h} \quad (1.27)$$

Assim, fazendo diversos ensaios experimentais, onde se varia a concentração do adsorvente, determinam-se experimentalmente os valores de q_e , k e h . Com os valores destas variáveis e para as várias concentrações iniciais determinam-se os valores das constantes, A_q , B_q , A_k , B_k , A_h e B_h pelas equações não lineares 1.25, 1.26 e 1.27.

A equação não linear do modelo de pseudo segunda ordem é dada pela equação (1.13).

Substituindo as equações não lineares de q_e e h na equação de pseudo segunda ordem, obtém-se uma equação generalizada (Eq.1.28) da relação entre a quantidade adsorvida q_t e m_s para qualquer tempo, para um determinado adsorvato e adsorvente. Tal como já foi referido esta não é uma equação geral para se aplicar em todo o tipo de carvões e poluentes.

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{A_h m_s^{B_h}} + \frac{t}{A_q m_s^{B_q}}} \quad (1.28)$$

1.9.2. Termodinâmica de adsorção: isotérmicas de adsorção em fase aquosa

A isotérmica de adsorção é a relação entre a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente e a concentração de solução no equilíbrio, a temperatura constante.

A quantidade adsorvida é definida como:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1.29)$$

q - quantidade adsorvida (mg g^{-1})

C_0 - Concentração inicial de adsorvato (mg L^{-1})

C_e - Concentração do adsorvato em equilíbrio (mg L^{-1})

V - Volume de solução (L)

W - massa de adsorvente (g)

As isotérmicas de adsorção em fase aquosa foram classificadas segundo *Giles et al* [3] em quatro grupos principais: S, L, H e C, como mostra a Figura 1.10:

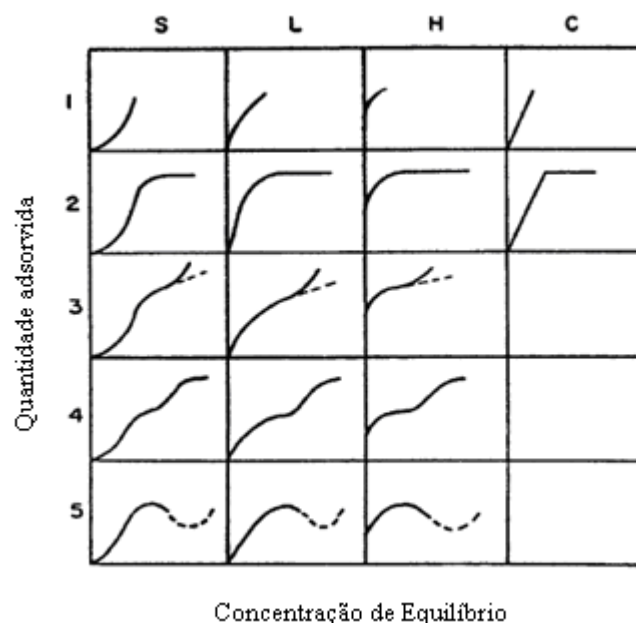


Figura 1.10: Classificação das isotérmicas de adsorção em fase aquosa
Adaptada de [3]

Estas isotérmicas têm formas diferentes, apresentando-se uma breve descrição à cerca de cada uma [3,11,28]:

Isotérmicas do tipo S

Este tipo de isotérmica tem inclinação linear e convexa em relação à abcissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. As isotérmicas do tipo S têm duas origens. Primeiro, as forças atractivas soluto – soluto na superfície podem causar adsorção cooperativa que leva à forma S. Segundo, a adsorção de um soluto pode ser inibida por uma reacção de competição dentro da solução, tal como uma reacção de complexação com um ligando. A isotérmica do tipo S ajusta-se melhor ao modelo empírico de Freundlich do que ao de Langmuir modificado [28].

Isotérmicas do tipo L

A isotérmica tipo L é caracterizada por possuir uma inclinação não linear e uma região, a qual é côncava em relação ao eixo da concentração.

O tipo L, no caso de compostos fenólicos, sugere que a adsorção do anel aromático do fenol ocorra paralelamente à superfície do carvão activado e não existe uma forte competição entre o

adsorvato e o solvente para a ocupar os sítios activos. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta [3,28].

Isotérmicas do tipo H

Trata-se de um caso especial da curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. Os ajustes a este tipo de isotérmicas são: a equação de Freundlich, a equação geral Langmuir – Freundlich, e a equação geral de Langmuir [3,11].

Isotérmicas do tipo C

São isotérmicas lineares, não sendo muito comuns na adsorção em carvões activados [11].

Existem vários modelos para explicar o equilíbrio de adsorção mas neste estudo descrevem-se apenas os modelos gerais de Langmuir e Freundlich, uma vez que são os mais usados.

Modelo de Langmuir

A equação de Langmuir aplica-se normalmente a processos que satisfaçam as hipóteses do modelo. As hipóteses são as seguintes [5, 53,54,55]:

- ✓ As moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados;
- ✓ Cada centro activo da superfície só pode acomodar uma, e somente uma entidade adsorvida, satisfazendo assim a regra da monocamada;
- ✓ A energia do adsorvato é a mesma em todos os centros activos da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos.

A forma não linear e linear da equação de Langmuir refere-se às equações 1.30 e 1.31, respectivamente [53,54,55]:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.30)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (1.31)$$

Em que:

q_e - quantidade de adsorvato no equilíbrio (mg g^{-1})

b - constante de Langmuir (L mg^{-1})

q_m - capacidade de adsorção da monocamada (mg g^{-1})

C_e - concentração da solução no equilíbrio (mg L^{-1})

No gráfico da linearização, a partir do declive obtém-se o valor de q_m e da ordenada na origem o valor de b , sendo b uma medida directa da afinidade do adsorvato no adsorvente.

Equação de Freundlich

A equação de Freundlich aplica-se normalmente a processos em que ocorre adsorção em superfícies em que a distribuição de energia não é uniforme.

A forma não linear e linear da equação de Freundlich refere-se às equações 1.32 e 1.33, respectivamente [55]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.32)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.33)$$

Sendo:

q_e - quantidade de adsorvato no equilíbrio (mg g^{-1})

K_F - constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)

C_e - concentração da solução no equilíbrio (mg L^{-1})

n - expoente de Freundlich

A constante de Freundlich, K_F , mede a capacidade relativa de adsorção do adsorvente e o expoente de Freundlich, n , é uma constante que indica a força da adsorção.

1.9.3. Mecanismo de adsorção do fenol

A adsorção de eletrólitos orgânicos é um processo complicado, devido à complexa inter-relação entre as interações electrostáticas e não electrostáticas.

Para explicar a adsorção de fenol foram propostos, três mecanismos [11]:

- ✓ Mecanismo de forças dispersivas do tipo $\pi - \pi$, entre o plano basal do carbono e o anel aromático
- ✓ Mecanismo de formação de ligações de hidrogénio
- ✓ Mecanismo de formação de complexos do tipo doadores - receptores de electrões

O primeiro mecanismo foi proposto por Coughlin e Ezra (1968) [11]. Estes autores propuseram que os grupos superficiais de oxigénio de carácter ácido, os quais estão localizados lateralmente nas camadas grafíticas, retiram a densidade electrónica do sistema de electrões π . Isto conduz a uma interacção mais fraca, entre os electrões π do anel aromático do fenol e dos electrões π das camadas grafíticas, ocasionando uma diminuição na quantidade de fenol adsorvida.

Estes autores sugeriram também que as moléculas de água da solução, formam pontes de hidrogénio com os grupos funcionais de oxigénio. As moléculas de água adsorvidas actuam como centros de adsorção secundários, que retém outras moléculas de água mediante pontes de hidrogénio. O resultado final é a formação de agrupamentos de moléculas de água sobre a superfície do carvão que bloqueiam a acessibilidade das moléculas de fenol, ao interior da estrutura porosa do carvão [11].

A carga superficial negativa provém da dissociação de grupos ácidos, enquanto que a carga superficial positiva deve-se provavelmente à existência de regiões ricas em electrões π , no interior das camadas grafíticas, que actuam como base de Lewis, receptoras de protões da solução. Ambas as cargas dependem do pH da solução. Uma alta hidrofobicidade superficial (baixo conteúdo de oxigénio superficial) melhora as interações hidrófobas com os solutos hidrófobos, aumentando a quantidade adsorvida. Além disso, uma alta hidrofobicidade evita a ligação preferencial das moléculas de água, mediante pontes de hidrogénio, que reduzem a

capacidade de adsorção do carvão. A densidade electrónica das camadas grafíticas influencia a adsorção de compostos aromáticos porque afectam as interacções de dispersão $\pi - \pi$.

Por outro lado, Mattson et al (1971) [11] sugeriram que os compostos aromáticos são adsorvidos sobre os carvões, mediante um mecanismo de formação de complexos doadores – receptores de electrões. O oxigénio dos grupos carbonílicos da superfície do carvão actua como doador de electrões, e o anel aromático do adsorvato como receptor. Segundo este mecanismo, a oxidação do carvão dá lugar a uma diminuição da quantidade de fenol adsorvida, porque os grupos carbonílicos são oxidados a ácidos carboxílicos, e os complexos doadores-receptores não podem ser formados [11].

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais utilizados

2.1.1. Carvões activados

Estudou-se a remoção do fenol em diversos carvões activados, realizando ensaios cinéticos e obtendo-se as isotérmicas de adsorção. O total de amostras de carvão activado estudadas foi treze, sendo que dez das amostras foram preparadas e cedidas pelo Instituto del Carbon (Oviedo – Espanha), das quais, cinco são comerciais (LSM 1, LSM 2, BKK, Q e FY5) e as outras cinco foram submetidos a modificações por impregnação com TiO_2 (P25 Degussa) e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (BKTi, QTti, FY5Ti, QFeTi 450 e QFeTi 600). Outras três amostras de carvão estudadas, não comerciais (C 1, C 2 e C 3) foram cedidas e preparadas na Faculdade de Ciências e Tecnologia a partir de uma mistura de carvão, resíduos de petróleo e cascas de sementes de girassol.

As amostras de carvão com TiO_2 foram preparadas por impregnação com TiO_2 comercial (P25 Degussa), num evaporador rotativo em vácuo durante uma hora. A razão carvão e TiO_2 foi de 10:1. Seguidamente o solvente, etanol, foi evaporado. Os compósitos foram tratados a 450°C sob atmosfera inerte durante uma hora.

As amostras obtidas com ferro, Fe, foram impregnadas com uma solução com 10% de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a 450°C e 600°C.

Na Tabela 2.1 resumem-se as condições experimentais da preparação dos carvões em estudo.

Tabela 2.1: Resumo das condições experimentais da preparação dos carvões

Amostra Designação	Precursor	Forma e diâmetro (mm)	Tipo	Preparação e Tratamento
LSM 1	Resíduos de madeira	Pó 0,075-0,212	Comercial	Activação física com vapor de água
LSM 2	Resíduos de madeira	Pó 0,075-0,212	Comercial	Activação física e oxidação com HNO ₃ 20%, 16 horas
BKK	Carvão betuminoso	Pó 0,075-0,212	Comercial	Activação física com vapor de água
Q	Carvão vegetal	Pó 0,075-0,212	Comercial	Activação física com vapor de água
FY 5	Cascas de coco	Pó 0,075-0,212	Comercial	Activação física com vapor de água
C 1	Resíduos de petróleo (aromáticos), carvão, sementes de girassol	Pó	Não comercial	Activação física com vapor de água
C 2	Resíduos de petróleo (alifáticos - isoparafinas), carvão, sementes de girassol	Pó	Não comercial	Activação física com vapor de água
C 3	Resíduos de petróleo (polisterol), carvão e sementes de girassol	Pó	Não comercial	Activação física com vapor água
BK Ti	BKK	Pó 0,075-0,212	Não comercial	Impregnação com TiO ₂ comercial a 450°C sob atmosfera de N ₂ , 1h
Q Ti	Q	Pó 0,075-0,212	Não comercial	Impregnação com TiO ₂ comercial a 450°C sob atmosfera de N ₂ , 1h
FY 5 Ti	FY 5	Pó 0,075-0,212	Não comercial	Impregnação com TiO ₂ comercial a 450°C sob atmosfera de N ₂ , 1h
Q Fe Ti 450	Q	Pó 0,075-0,212	Não comercial	Impregnação com TiO ₂ e Fe(NO ₃) ₃ comercial a 450°C sob atmosfera de N ₂ , 1h
Q Fe Ti 600	Q	Pó 0,075-0,212	Não comercial	Impregnação com TiO ₂ e Fe(NO ₃) ₃ comercial a 600°C sob atmosfera de N ₂ , 1h

2.1.2. Adsorvato

Uma vez que, o fenol é um composto que está presente na maioria das águas residuais e tendo em conta o tratamento de águas residuais a partir do processo de adsorção em carvão activado, este foi o poluente orgânico escolhido.

O espectro de absorvâncias para o fenol foi obtido numa gama de comprimentos de onda: 225 – 420 nm, no espectrofotómetro GBC UV/VIS 916, como mostra a Figura 2.1. Para determinar o máximo de absorvância, preparou-se uma solução com uma concentração de fenol de 120 ppm, pH=5,7.

Verificou-se que o máximo de absorvância corresponde ao comprimento de onda de 270nm. (Figura 2.2).



Figura 2.1: Espectrofotómetro GBC UV/VIS 916

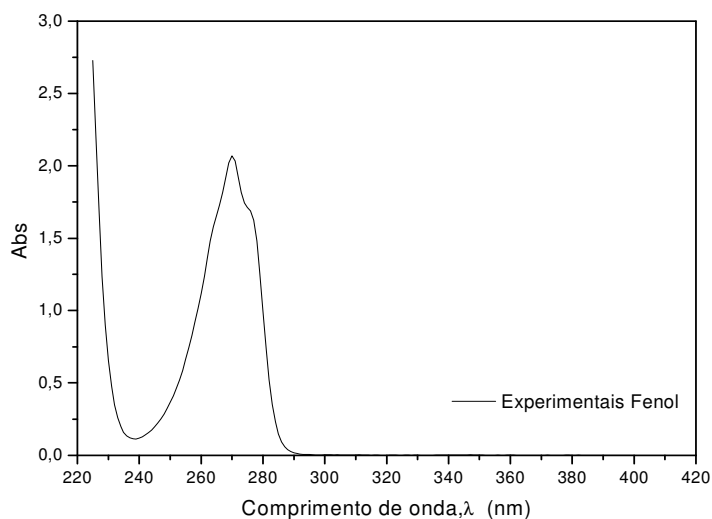


Figura 2.2: Espectro de absorvância do fenol, C_0 =120ppm, pH=5,7

Determinou-se a recta de calibração do fenol tendo sido obtida da seguinte forma: Prepararam-se dez soluções com diferentes concentrações de fenol (10-100mg L⁻¹, pH=5,7). As absorvâncias foram lidas a 270nm (Figura 2.3).

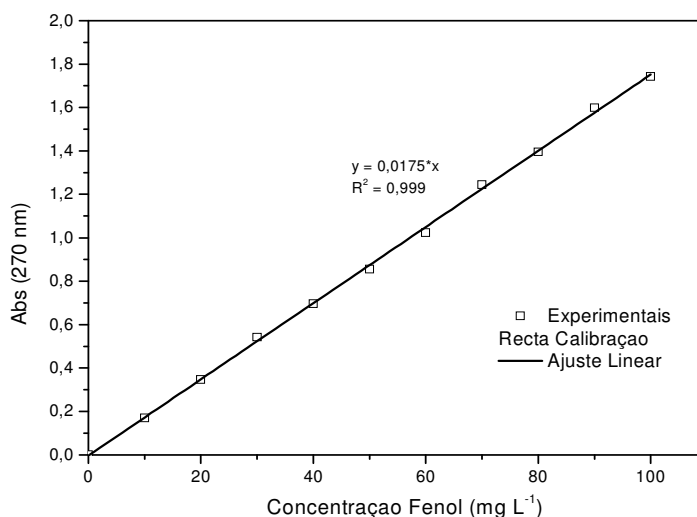


Figura 2.3: Recta de Calibração

2.1.3. Filtro

Como será descrito na secções seguintes, para quantificar o fenol adsorvido no carvão, foi necessário filtrar a solução de modo que as partículas de carvão em suspensão ficassem retidas no filtro.

Assim, foi necessário verificar se havia adsorção de fenol no filtro. Escolheu-se um filtro de seringa de celulose regenerada com 0,45 µm de abertura de poro. Preparou-se uma solução de fenol de 60 ppm e mediu-se a absorvância dessa solução antes e depois de a fazer passar pelo filtro, tendo sido os valores das absorvâncias (a 270 nm) praticamente iguais. Verificou-se então que o filtro não adsorvia o fenol. Por outro lado, de modo a verificar se o filtro podia ser reutilizado, realizaram-se várias filtrações e verificou-se que não havia alteração no valor das absorvâncias. Entre cada medição, o filtro foi lavado com água destilada. Após a sua utilização os filtros foram secos ao ar.

2.2. Caracterização dos carvões

2.2.1. Caracterização textural

Isotérmicas de Adsorção de N₂ a 77K

A caracterização textural de todas as amostras de carvão foi realizada com base nas isotérmicas de adsorção de azoto a 77K. As amostras LSM 1, LSM 2, BKK, Q, FY 5, BKTi, QT_i, FY5Ti, QFeTi 450 foram analisadas, no Instituto del Carbon, enquanto que as amostras QFeTi 600, C 1, C 2 e C 3 foram analisadas, na Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT). O aparelho usado para obtenção das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, foi o ASAP 2010 Micromeritics como mostra a Figura 2.4.



Figura 2.4: ASAP 2010 Micromeritics

Isotérmicas de Adsorção de CO₂ a 273K

Determinaram-se as isotérmicas de adsorção de CO₂ a 273K, tendo como objectivo a determinação do volume dos ultramicroporos (< 7 nm). Estes ensaios foram efectuados no Instituto del Carbon, para as amostras LSM 1, LSM 2, BKK, Q, FY 5, BKTi, QT_i, FY5Ti, QFeTi 450. As amostras QFeTi 600, C 1, C 2 e C 3 não foram caracterizadas com CO₂ uma vez que na FCT não foi possível realizar estes ensaios. O aparelho utilizado para se efectuar a adsorção de CO₂ a 273K foi o Tristar 3000 Micromeritics.

2.2.2. Caracterização química

Dessorção a Temperatura Programada: TPD

Para a caracterização química da superfície fez-se dessorção a temperatura programada usando o equipamento Micromeritics TPD/TPR 2900 com um Fisons GC/MS 8000 Series em linha, como mostra a Figura 2.5. As condições utilizadas para a realização do TPD foram as seguintes: atmosfera de hélio, fluxo de 25 mL min^{-1} , temperatura inicial de 124°C , temperatura final de 1000°C e velocidade de aquecimento de 5°C min^{-1} .



Figura 2.5: Micromeritics TPD/TPR 2900

Análise Elementar

A análise elementar (teor em C, H, N e S) das amostras BKK, C 1, C 2, C 3, BKTi, QT_i, FY5Ti, QFeTi 450, QFeTi 600 foi realizada na FCT, num aparelho Thermo Finning – CE Instruments, modelo Elemental Analyser 1112 series. As amostras LSM 1, LSM 2, Q e FY 5 foram caracterizadas no Instituto del Carbon, no aparelho Leco CHN-2000. Para as amostras analisadas na FCT, o teor em oxigénio é estimado por diferença entre a percentagem total (100% mássica) e a soma das percentagens mássicas (% mássicas) de C, H, N e S. Para as amostras analisadas no Instituto del Carbon, o teor em oxigénio foi medido directamente no aparelho LECO VTF-900 Analyzer.

pH_{PZC}

Para a determinação do pH_{PZC} das amostras de carvão BKK, FY 5, C 1, C 2, C 3, BKTi QT_i, FY5Ti, QFeTi 450, QFeTi 600 pesaram-se 0,5 g de cada amostra na balança, Adam Equipment W 250 e adicionou-se 5 mL de água desionizada. Após 24h de agitação, num agitador elipsoidal Edmund Buhler, a 100 rpm e à temperatura ambiente, mediu-se o pH da solução [36].

O valor do pH_{PZC} das amostras LSM 1, LSM 2 e Q foi cedido pelo Instituto del Carbon, tendo sido determinado pelo método descrito por Noh and Schwarz (1989) [56]: Preparou-se diferentes amostras com vários valores de razão de carvão activado e água destilada, sendo esses valores normalmente os seguintes: 1,2,4,6,8,10,12,14 e 16. As amostras foram colocadas em frascos e fez-se borbulhar no seu interior N₂ à temperatura ambiente até se atingir o equilíbrio ao fim de 48h. Após se atingir o equilíbrio, mediu-se o pH da solução. O pH_{PZC} é o valor de pH correspondente ao patamar que se observa na representação gráfica dos valores de pH em função da fracção mássica de carvão [56].

Determinação teor de cinzas

A quantidade de cinzas foi determinada através da massa de resíduo obtida depois da combustão das amostras em ar, usando o procedimento adaptado da norma espanhola UNE 21 111 [57]. Pesou-se aproximadamente 1g de cada amostra de carvão activado na balança Metler AE 160 e colocaram-se num cadinho, no interior da mufla, Lenton Furnaces, a 105°C, como mostra a Figura 2.6. As condições foram mantidas até as amostras terem um peso constante. Seguidamente, retiraram-se as amostras da estufa e pesaram-se. A humidade determinou-se de acordo com a expressão:

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{\Delta m}{m_{\text{inicial carvão}}} \times 100 \quad (2.1)$$

Em que:

$$\Delta m = m_{\text{inicial carvão}} - m_{\text{seco}} \quad (2.2)$$

Depois de secas e pesadas, as amostras foram colocadas de novo na estufa procedendo-se ao aquecimento com programação de temperatura, segundo o esquema da Figura 2.7:



Figura 2.6: Mufla – Lenton Furnaces

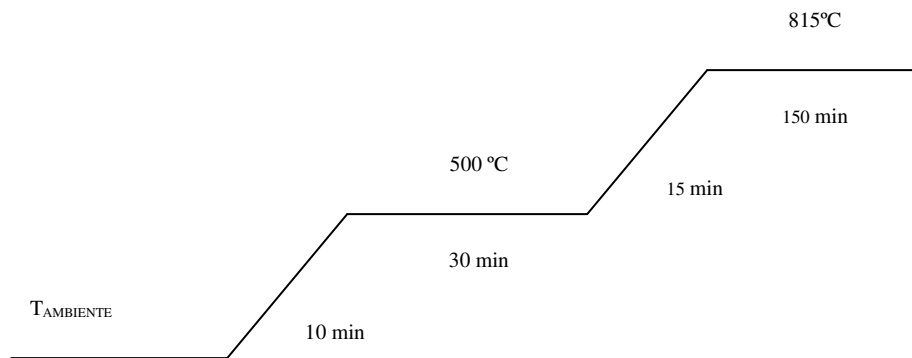


Figura 2.7: Esquema de aquecimento para determinação do teor de cinzas das amostras de carvão

Depois do aquecimento, deixaram-se arrefecer as amostras dentro do forno até se atingir a temperatura de 25°C. Após o arrefecimento, pesaram-se as cinzas. A quantidade de cinzas de cada amostra é dada pela média de 2 ensaios sendo calculadas pela expressão:

$$\% \text{cinzas} = \frac{m_{\text{calcinado}}}{m_{\text{sco}}} \times 100 \quad (2.3)$$

Em que:

$m_{\text{calcinado}}$ representa a massa de resíduo obtido após a calcinação.

2.3. Ensaios cinéticos

Para o estudo cinético de adsorção, preparou-se uma solução sintética de fenol de 70 ppm e usou-se uma concentração de carvão de $0,8 \text{ g L}^{-1}$, sendo o pH da solução de 5,7. A massa de 0,02 g de carvão foi adicionada a vários frascos contendo 25 mL da solução de fenol. Seguidamente, os frascos foram colocados em agitação (100 rpm), num agitador elipsoidal Edmund Buhler, como mostra a Figura 2.8. Fez-se variar o tempo de contacto entre a solução e o carvão entre 15min e 24h, sendo as concentrações determinadas ao longo do tempo. Verificou-se que ao fim de 7h se atinge o equilíbrio. As soluções foram retiradas do agitador e foram filtradas previamente com um filtro de seringa de celulose regenerada com $0,45 \mu\text{m}$ de abertura de poro e posteriormente mediram-se as absorvâncias por leitura no espectrofotómetro GBC UV/VIS 916 (270 nm). A absorvância foi medida numa célula de quartzo de 10 mm de percurso óptico.

Os ensaios cinéticos de adsorção foram realizados a 20°C (temperatura ambiente), 30°C e 40°C . Nos ensaios efectuados a 30°C e 40°C foi utilizado um agitador com aquecimento Rotaterm, de modo a manter constante a temperatura pretendida (Figura 2.9).

Para se determinar as equações generalizadas (Eq. 1.24 e 1.28), variou-se a concentração de fenol: 25ppm, 70 ppm e 200 ppm, mantendo a mesma concentração de carvão, $0,8 \text{ g L}^{-1}$. Seguidamente variou-se a concentração do adsorvente: $0,6 \text{ g L}^{-1}$, $0,8 \text{ g L}^{-1}$ e $1,2 \text{ g L}^{-1}$ e manteve-se a mesma concentração de fenol (70ppm). Os ensaios foram todos realizados a $\text{pH}=5,7$ o qual não foi ajustado.

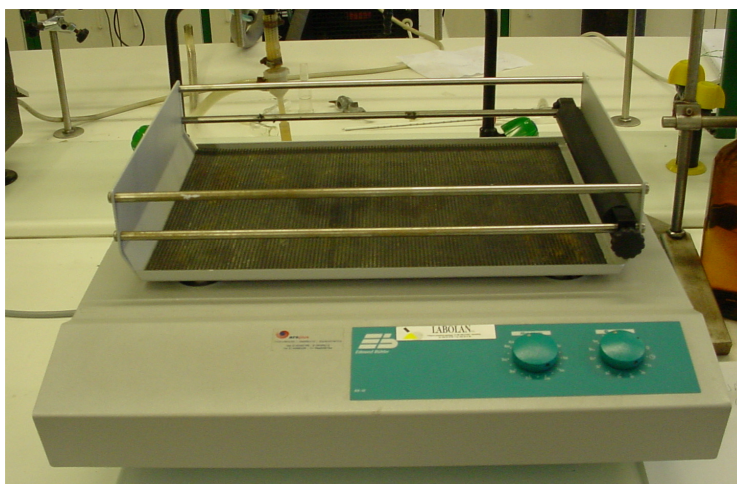


Figura 2.8: Agitador elipsoidal Edmund Buhler

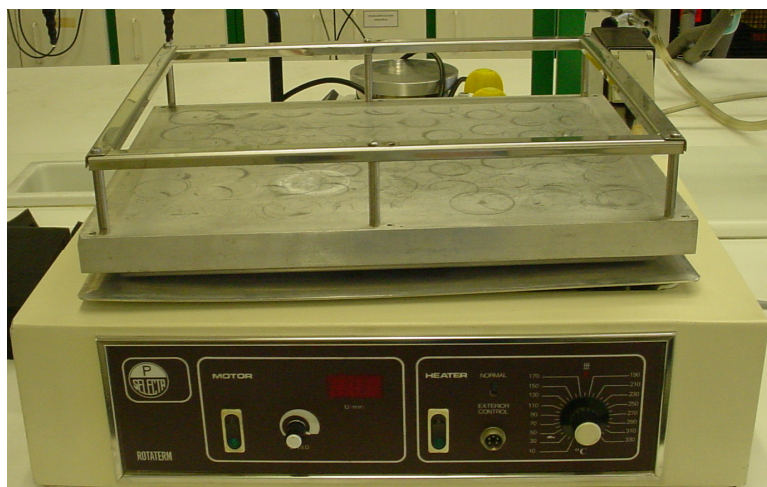


Figura 2.9: Rotaterm

2.4. Ensaios termodinâmicos

As isotérmicas de adsorção foram obtidas variando a quantidade de carvão e mantendo a concentração de fenol constante. As concentrações de equilíbrio foram obtidas por espectroscopia de ultra violeta (UV) no comprimento de onda de 270nm usando a recta de calibração. Os ensaios foram todos realizados a pH = 5,7.

2.4.1. Isotérmicas de adsorção em fase aquosa

Para a obtenção das isotérmicas de adsorção do fenol, variou-se a concentração de carvão (entre $0,4 \text{ g L}^{-1}$ e 16 g L^{-1}) e manteve-se a mesma concentração de fenol (300 ppm). Para a repetição posterior das isotérmicas das amostras LSM 2, C 1, C 2 e C 3, variou-se a concentração de fenol (entre 10ppm e 300ppm) mantendo-se a mesma concentração de carvão ($0,4 \text{ g L}^{-1}$).

O carvão foi pesado numa balança Adam Equipment WP 250.

Adicionaram-se 25 ml da solução mãe de fenol a cada frasco com a quantidade exacta de carvão. Colocaram-se os respectivos frascos a agitar num agitador elipsoidal Edmund Buhler (100 rpm), durante 4-5 dias. Após os 4-5 dias, as soluções foram retiradas do agitador e foram filtradas previamente com um filtro de seringa de celulose regenerada com $0,45 \mu\text{m}$ de abertura de poro e posteriormente mediram-se as absorvâncias por leitura no espectrofotómetro GBC UV/VIS 916 (270 nm). A absorvância foi medida numa célula de quartzo de 10 mm de percurso óptico. Nas soluções com menor concentração de carvão foi necessário efectuar-se diluições (1:10) de modo a ler-se os valores de absorvância, pois para essas soluções os valores de absorvância não correspondiam à zona linear da curva de calibração.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização dos carvões

3.1.1. Caracterização textural: Adsorção de N_2 a 77K

As figuras 3.1 e 3.2 representam as isotérmicas de adsorção de N_2 a 77K das amostras de carvão sem TiO_2 e $Fe(NO_3)_3$.

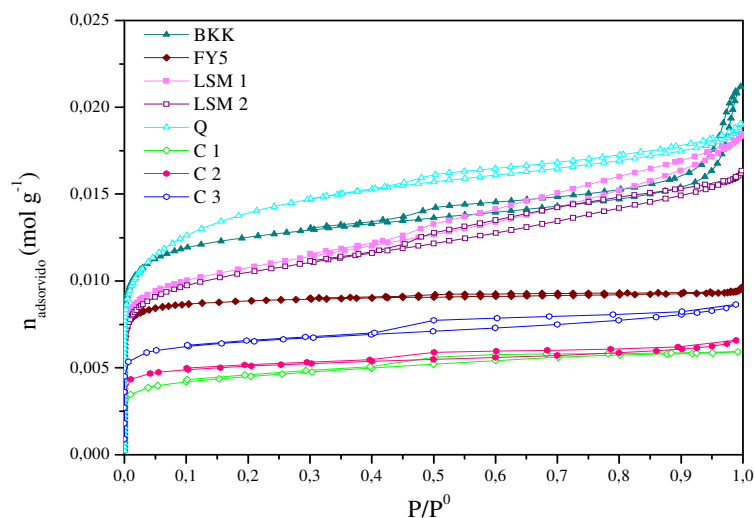


Figura 3.1: Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras sem TiO_2 e $Fe(NO_3)_3$

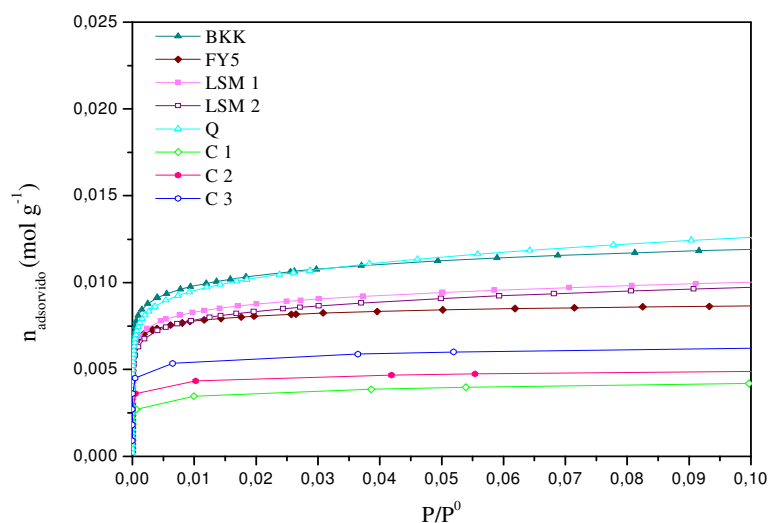


Figura 3.2: Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras sem TiO_2 e $Fe(NO_3)_3$ para pressões relativas inferiores a 0,1

A forma das isotérmicas representadas nas Figuras 3.1 e 3.2 mostra que as amostras FY 5, C 1, C 2 e C 3 são amostras essencialmente microporosas. As isotérmicas são do tipo I segundo a classificação B.D.D.T. [5]. Estas isotérmicas apresentam para pressões relativas baixas, uma espécie de um “joelho”. A configuração do “joelho” depende da distribuição de tamanho dos microporos. Quanto mais larga a distribuição de tamanho de microporos, mais aberto será o “joelho”. Verifica-se para estas amostras, que a forma desses “joelhos” é mais fechada, quando comparados com os das amostras LSM 1, LSM 2, BKK e Q, (Figura 3.2). Assim, provavelmente as amostras FY 5, C 1, C 2 e C 3 têm tamanhos de poros $< 0,7$ nm, sendo classificados segundo a classificação da I.U.P.A.C. como ultramicroporos.

As amostras C 1, C 2 e C 3 adsorvem menor quantidade de azoto, pois são pouco porosas.

Em relação às amostras LSM 1 e LSM 2, as suas isotérmicas exibem características do tipo I e do tipo IV. São carvões microporosos com desenvolvimento de mesoporosidade. Verifica-se pela análise da Figura 3.1 que a amostra LSM 2 adsorve menos que a amostra LSM 1. No entanto, as isotérmicas são muito idênticas, revelando terem propriedades texturais muito semelhantes. O facto da amostra LSM 2 ter sido tratada com ácido nítrico, introduz grupos na superfície do carvão o que pode impedir o acesso aos poros.

As amostras BKK e Q apresentam também isotérmicas com características do tipo I e tipo IV, com desenvolvimento de mesoporosidade, como se verifica pela inclinação das isotérmicas a pressões relativas elevadas. Para pressões relativas baixas verifica-se que os “joelhos” destas isotérmicas são muito mais abertos do que para as restantes amostras, (Figura 3.2). Tal facto, sugere que os microporos são essencialmente supermicroporos ($0,7\text{nm} < d_p < 2\text{nm}$). Para a amostra BKK, verifica-se um aumento acentuado na quantidade de gás adsorvido a pressões relativas acima dos 0,95, o que indica a presença de mesoporos mais largos. A amostra Q, para pressões intermédias mais elevadas adsorve relativamente mais gás que a amostra BKK, sendo o volume de mesoporos superior ao da amostra BKK.

Seguidamente as figuras 3.3 e 3.4 representam as isotérmicas de adsorção de N_2 a 77K das amostras de carvão com TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

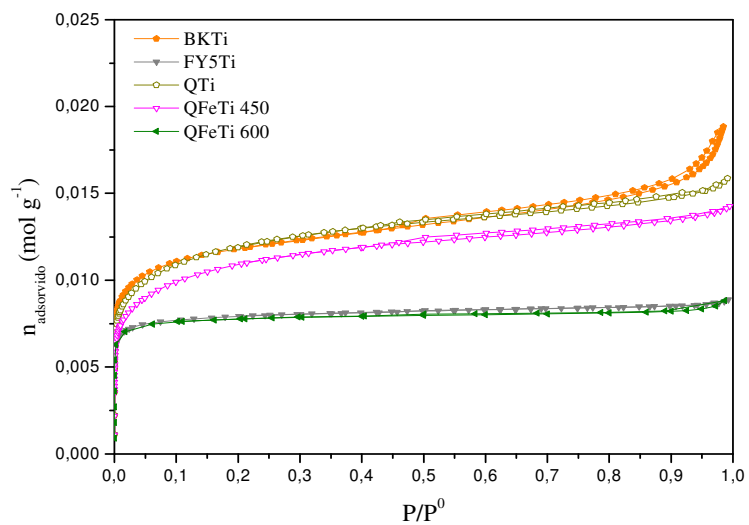


Figura 3.3: Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras com TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

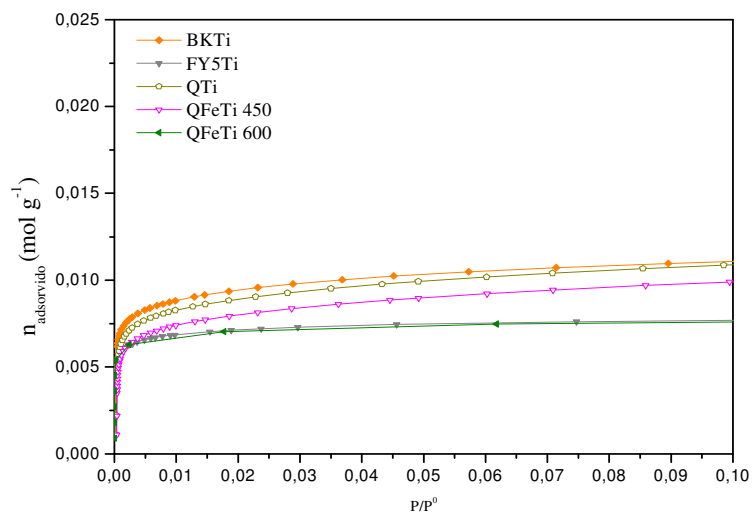


Figura 3.4: Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras com TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ para pressões relativas inferiores a 0,1

Relativamente às amostras com TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Figuras 3.3 e 3.4), verifica-se que as amostras FY5Ti e QFeTi 600 são essencialmente microporosas, obtendo-se isotérmicas do tipo I. Estas amostras apresentam um “joelho” mais fechado para pressões relativas mais baixas (Figura 3.4), sugerindo que os microporos são essencialmente ultramicroporos. As amostras BKTi, QTti e QFeTi 450 apresentam isotérmicas com características do tipo I e tipo IV, com desenvolvimento de mesoporosidade. Para a amostra BKTi, verifica-se um aumento acentuado na quantidade de gás adsorvido a pressões relativas acima dos 0,95, o que indica a presença de mesoporos mais largos. Para pressões relativas mais baixas apresentam um “joelho” mais aberto, sugerindo a presença de um maior volume de supermicroporos.

Comparando as amostras comerciais com as modificadas com TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, verifica-se que as comerciais (BKK, Q e FY 5) adsorvem relativamente maior quantidade de gás que as amostras modificadas (BKTi, QTti, FY5Ti, QFeTi 450 e QFeTi 600). As modificações com dióxido de titânio e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ provocam alterações nas propriedades texturais, uma vez que partículas de TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ podem bloquear os poros do carvão [58]. No entanto, as diferenças não são muito significativas. Comparando as amostras do carvão Q modificadas, QTti, QFeTi 450 e QFeTi 600, verifica-se que quando apenas se impregna a superfície com dióxido de titânio a amostra adsorve mais gás do que quando é feita a impregnação com o dióxido de titânio e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, QFeTi (450°C) e QFeTi (600°C). Devido à temperatura de calcinação ter sido mais elevada, pode ter havido alteração na estrutura do carvão. Por outro lado, a introdução de Fe também bloqueia o acesso aos poros do carvão. Algumas amostras apresentam histerese, sendo a histerese do tipo H4. Esta é caracterizada por dois ramos da isotérmica (adsorção e dessorção) quase horizontais e paralelos. Este tipo de histerese está associada a poros do tipo fenda.

Os valores experimentais de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ da adsorção de azoto a 77K encontram-se no Anexo 7.1.

A Tabela 3.1 apresenta os parâmetros texturais obtidos a partir das isotérmicas de adsorção de azoto (77K) para todas as amostras de carvão estudadas.

Tabela 3.1: Propriedades texturais dos carvões em estudo

			Método D.R.	Método α				Método t	Método DFT
Amostra	A _{Aparente} BET (m ² g ⁻¹)	V _{TOTAL} (cm ³ g ⁻¹)	V _{MICRO} TOTAL (cm ³ g ⁻¹)	V _{MICRO} TOTAL (cm ³ g ⁻¹)	V _{ULTRA} (cm ³ g ⁻¹)	V _{SUPER} (cm ³ g ⁻¹)	V _{MESO E} MACRO (cm ³ g ⁻¹)	V _{MICRO} TOTAL (cm ³ g ⁻¹)	V _{MESO} (cm ³ g ⁻¹)
LSM 1	861	0,64	0,34	0,20	0,12	0,08	0,44	0,20	0,18
LSM 2	843	0,57	0,33	0,19	0,14	0,05	0,38	0,20	0,16
BKK	1004	0,73	0,40	0,36	0,18	0,17	0,37	0,35	0,08
Q	1130	0,65	0,41	0,39	0,22	0,25	0,26	0,39	0,14
FY 5	707	0,33	0,30	0,30	0,25	0,05	0,03	0,30	0,006
C 1	334	0,21	0,14	0,12	0,09	0,03	0,09	0,11	-
C 2	373	0,23	0,17	0,15	0,13	0,02	0,08	0,14	-
C 3	477	0,30	0,21	0,17	0,16	0,01	0,13	0,18	-
BK Ti	957	0,65	0,38	0,31	0,17	0,14	0,34	0,29	0,05
Q Ti	971	0,55	0,37	0,35	0,10	0,25	0,20	0,34	0,13
FY5 Ti	631	0,31	0,27	0,26	0,15	0,11	0,05	0,26	0,01
QFeTi 450	888	0,49	0,33	0,32	0,14	0,18	0,17	0,31	0,11
QFeTi 600	564	0,31	0,26	0,26	0,24	0,02	0,05	0,26	-

A área específica aparente, A_{BET}, foi calculada através equação de B.E.T. (Eq.1.1) aplicada no intervalo de $0,05 < p/p^0 < 0,15$.

$$\frac{p/p^0}{n(1 - p/p^0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} (p/p^0) \quad (1.1)$$

Verifica-se que os valores das áreas dos carvões comerciais são relativamente maiores do que dos carvões modificados com TiO₂ e Fe(NO₃)₃. No entanto, a diferença não é muito significativa. As áreas específicas das amostras LSM 1 e LSM 2 são também semelhantes apesar do tratamento de oxidação efectuado à amostra LSM 1. As amostras C 1, C 2 e C 3 apresentam valores de área muito próximos. Estas amostras são no entanto muito menos porosas.

O volume poroso total, V_{TOTAL}, foi determinado através da quantidade de azoto adsorvida a $p/p^0 = 0,99$ (regra de Gurvitsch).

O volume total de poros é a soma do volume microporoso, mesoporoso e macroporoso.

Os volumes de microporos foram calculados por três métodos distintos: método D.R., método α e método t, com os valores obtidos da adsorção de N_2 a 77K. As representações gráficas dos métodos encontram-se nos Anexos, 7.3, 7.4 e 7.5, respectivamente.

O volume mesoporoso foi calculado pelo método DFT e o volume de mesoporos + macroporos foi calculado pela diferença do V_{TOTAL} e V_{MICRO} .

Comparando os volumes de microporos calculados pelos três métodos verifica-se que os valores são muito próximos ou até mesmo iguais.

As amostras FY 5, C 1, C 2, C 3, FY5Ti e QFeTi 600 são microporosas, sendo constituídas essencialmente por ultramicroporos. Em relação às amostras LSM 1 e LSM 2 verifica-se que os volumes microporosos são muito semelhantes. Observa-se no entanto, uma ligeira diferença nos volumes de mesoporos. Nestas amostras os mesoporos têm uma contribuição muito significativa (~ 68%) na porosidade total. As amostras Q e BKK são os adsorventes mais porosos. Têm volumes microporosos semelhantes, mas a mesoporosidade é ligeiramente superior (método DFT) para a amostra Q. No entanto, a amostra BKK para valores de pressões relativas elevadas, mostra um aumento acentuado na quantidade adsorvida sugerindo a presença de mesoporos de maior diâmetro. As amostras com dióxido de titânio, BKTi, QT_i e QFeTi 450 apresentam valores de volume de microporos muito idênticos. Os microporos são essencialmente supermicroporos, existindo também mesoporos.

3.1.2. Caracterização textural: Adsorção de CO₂ a 273K

As isotérmicas de adsorção de CO₂ apresentam-se nas Figuras 3.5 e 3.6:

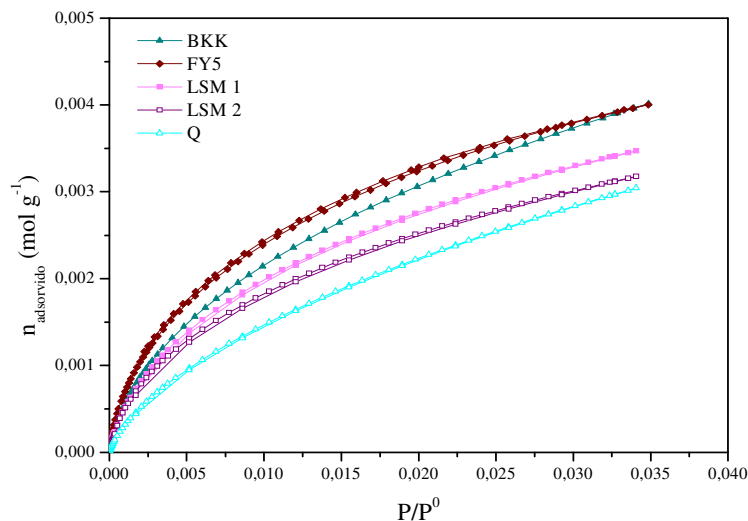


Figura 3.5: Isotérmicas Adsorção de CO₂ para amostras sem TiO₂ e Fe(NO₃)₃

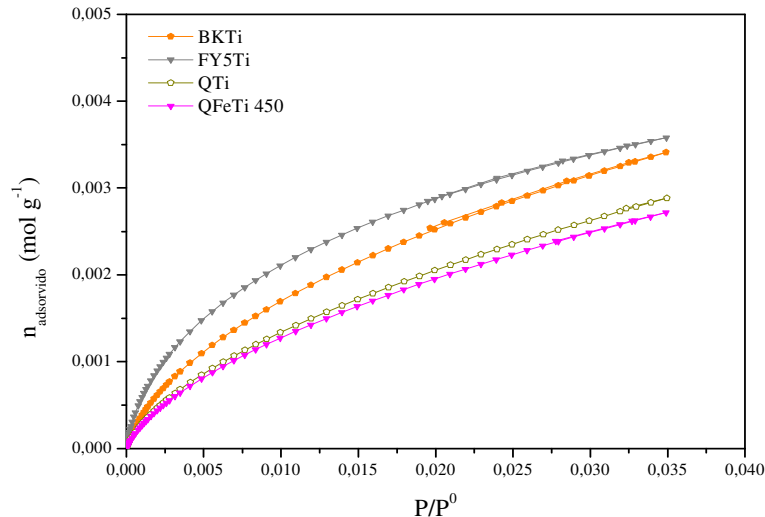


Figura 3.6: Isotérmicas Adsorção CO₂ para as amostras com TiO₂ e Fe(NO₃)₃

As isotérmicas de CO₂ permitem calcular apenas o volume de ultramicroporos pelo método DR, (Tabela 3.2). As representações gráficas do método D.R. para o CO₂ encontram-se no Anexo 7.6.

Tabela 3.2: Volume de ultramicroporos calculado pelo método D.R. para as isotérmicas de CO₂

Amostra	V_{ULTRA} (cm³g⁻¹)
LSM 1	0,21
LSM 2	0,19
BKK	0,22
Q	0,18
FY 5	0,22
C 1	-
C 2	-
C 3	-
BK Ti	0,19
Q Ti	0,16
FY5 Ti	0,20
QFeTi 450	0,16
QFeTi 600	-

Comparando os valores dos volumes calculados pelas isotérmicas de azoto e de dióxido de carbono, pode concluir-se que os valores são diferentes. Pelas isotérmicas de adsorção de azoto calcula-se o volume total de microporos, no entanto pelas isotérmicas de dióxido de carbono determina-se apenas o valor de ultramicroporos. Estes valores estão de acordo com os volumes obtidos pelo método α usando as isotérmicas de azoto.

Os valores experimentais de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ da adsorção de CO₂ a 273K encontram-se no Anexo 7.2.

3.1.3. Dessorção a temperatura programada (TPD)

Caracterizaram-se todas as amostras por TPD, excepto as amostras modificadas com TiO₂ e Fe(NO₃)₃.

A amostra LSM 1 e Q não revelaram a presença de grupos funcionais, pois a concentração destes deve ser muito baixa uma vez que não foi detectado nem CO nem CO₂.

As amostras LSM 2, BKK, FY 5, C 1, C 2 e C 3 têm grupos funcionais oxigenados, embora em pequenas quantidades, como se pode observar nas Figuras 3.7 a 3.10.

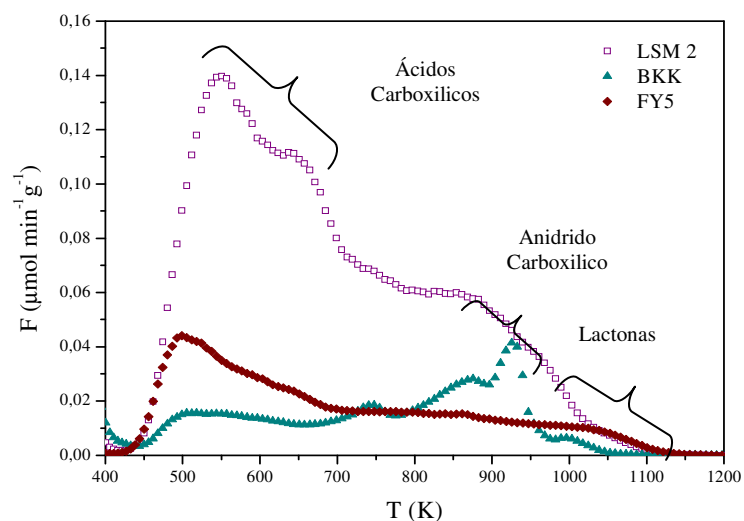


Figura 3.7: Espectro de CO₂ para as amostras LSM 2, BKK e FY 5

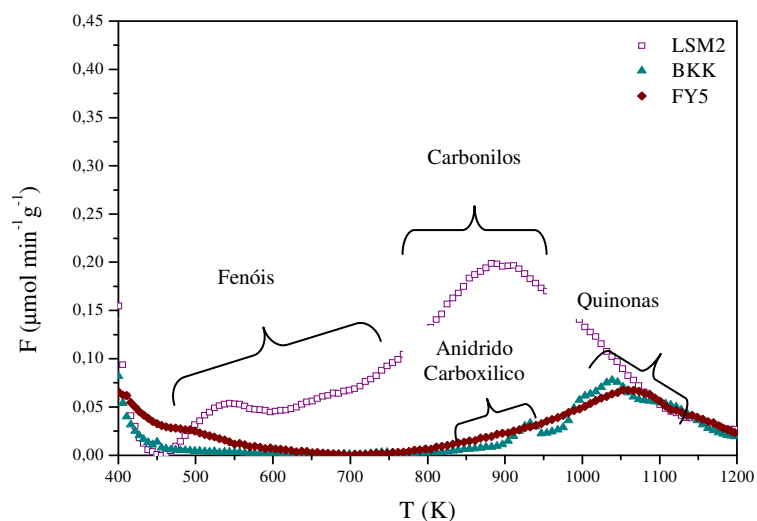


Figura 3.8: Espectro de CO para as amostras LSM 2, BKK e FY 5

Os espectros de dessorção de CO₂ e de CO representados nas Figuras 3.7 e 3.8 mostram que a amostra LSM 2 possui maior quantidade de grupos carboxílicos, lactonas, fenóis e carbonilos. O tratamento da amostra LSM 1 com ácido nítrico (LSM 2) permitiu a funcionalização da superfície com grupos ácidos, sobretudo ácidos carboxílicos e fenóis.

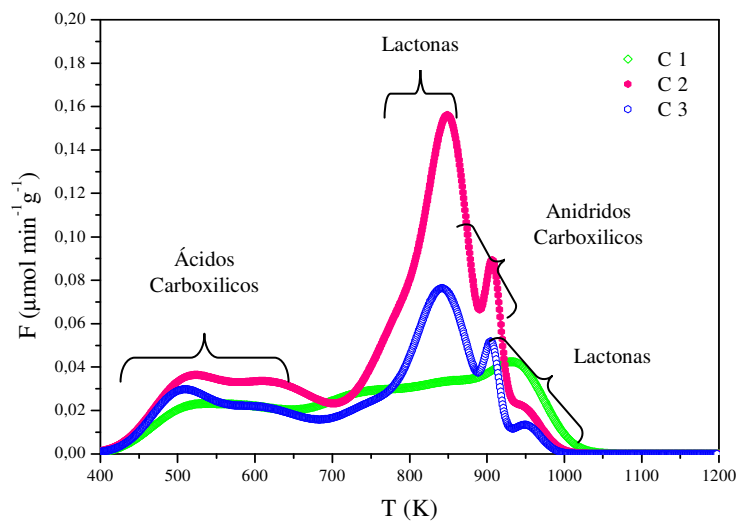


Figura 3.9: Espectro de CO₂ para as amostras C 1, C 2 e C 3

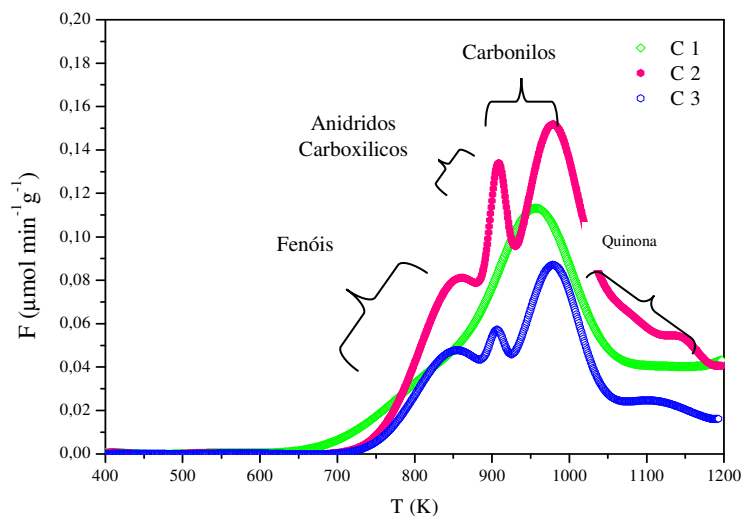


Figura 3.10: Espectro de CO para as amostras C 1, C 2 e C 3

Os espectros de dessorção de CO₂ e de CO representados nas Figuras 3.9 e 3.10 mostram que existem algumas diferenças na distribuição dos grupos funcionais. De acordo com os valores de PZC e da análise elementar, seria de esperar que a amostra mais ácida (C 1) tivesse maior quantidade de grupos ácidos. No entanto, os resultados obtidos por TPD são contraditórios.

Para elucidar estes resultados deveriam repetir-se as análises.

As desconvoluções dos espectros de CO e CO₂ encontram-se no Anexo 7.7.

3.1.4. Análise elementar, pH_{PZC} e cinzas

A análise elementar permite determinar as percentagens dos elementos químicos presentes na superfície das amostras de carvão tais como: carbono, hidrogénio, azoto, oxigénio e enxofre. Por outro lado o valor de pH_{PZC} permite avaliar qualitativamente as características ácidas ou básicas da superfície. A determinação da percentagem de cinzas permite quantificar a matéria inorgânica do carvão.

A Tabela 3.3 apresenta os valores obtidos por análise elementar, pH_{PZC}, % de humidade e % cinzas das amostras de carvão.

Tabela 3.3: Análise Elementar, pH_{PZC} e % Cinzas das amostras de carvão

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	pH_{PZC}	% humidade	% Cinzas
LSM 1	95,2	0,9	0,5	3,3	0	8,2	6,7	1,4
LSM 2	82,5	2,5	1,5	13,4	0	4,5	15,1	1,2
BKK	86,1	0,4	0	13,6	0	9,6	15,7	5,9
Q	96,8	0,6	0,7	2,1	0	9,2	4,9	10,8
FY 5	96,2	0,8	0,3	2,7	0	10,6	6,3	3,0
C 1	77,1	1,5	0,8	19,9	0,7	7,8	10,1	6,4
C 2	73,2	1,0	0,4	23,4	2,0	10,7	8,6	17,9
C 3	74,1	0,9	0,4	22,4	2,1	10,3	8,9	16,2
BK Ti	77,4	0,3	0,1	22,0	0,2	10,5	0,3	15,0
Q Ti	76,7	0,4	0,2	22,6	0,2	9,5	0,4	17,7
FY Ti	84,4	0,5	0,1	15,0	0	10,5	1,9	8,8
QFeTi450	73,5	0,4	0,2	25,8	0,2	9,8	1,0	21,3
QFeTi600	75,0	0,5	0,2	24,4	0	10,6	-	-

No Anexo 7.8 encontram-se as imagens das cinzas de cada amostra de carvão, constatando-se as diferenças de cor e textura, concluindo que as cinzas das amostras possuem diferentes compostos. Não se efectuou a análise para saber quais os compostos que constituem as cinzas dos carvões.

Segundo o estudo de Dabrowski [3] os teores em cinzas de vários precursores de carvão activado são os seguintes (Tabela 3.4):

Tabela 3.4: Conteúdo em cinzas para diferentes materiais

Precursores	Conteúdo em cinzas (%)
Madeira	0,3-1,2
Lenhite	5-6
Carvão betuminoso ou hulha	2-15
Carvão vegetal	2-15

A amostra LSM 2 tem maior quantidade de oxigénio, provavelmente, devido à oxidação a que foi sujeita. Este tratamento introduziu mais grupos de oxigénio na superfície do carvão, sob a forma de ácidos carboxílicos. O valor de $pH_{PZC} = 4,5$ indica que o carvão mais ácido é o LSM 2, confirmando os resultados obtidos por TPD e análise elementar. As amostras LSM 1 e LSM 2 possuem uma pequena percentagem de cinzas, pois são obtidas a partir de resíduos de madeira cujo teor em cinzas é muito baixo.

Relativamente às restantes amostras comerciais BKK, FY 5 e Q, verifica-se que a quantidade de oxigénio do carvão BKK é elevada. No entanto, tendo em conta os dados obtidos por TPD observa-se que a quantidade de grupos básicos é ligeiramente superior à de grupos ácidos. Esta quantidade de oxigénio mais elevada pode dever-se à presença de grupos de oxigénio básicos. Estas amostras possuem pH_{PZC} básico e têm um baixo teor em cinzas. A amostra Q possui um teor elevado de cinzas, pois o precursor pode conter 2-15% de impurezas.

As amostras C 1, C 2 e C 3 possuem uma percentagem de oxigénio elevada pois têm um teor muito elevado de cinzas. O carvão C 1 quando comparado com os carvões C 2 e C 3 apresenta um valor de pH_{PZC} ligeiramente mais ácido.

As amostras impregnadas com TiO_2 e $Fe(NO_3)_3$ contêm maior quantidade de oxigénio provavelmente devido à presença de óxidos. O teor em cinzas aumentou, devido à presença dos óxidos de Ti e Fe.

Com o objectivo de determinar o teor de metal, foram realizados ensaios de absorção atómica no laboratório do Instituto Superior Técnico.

As análises de absorção atómica revelaram a presença de 4% de Ti nas amostras BKTi e QTti. A amostra FY5Ti tem apenas 1,8% de Ti. Estes resultados revelam que o método de impregnação usado, não permite obter a mesma percentagem de metal nos carvões. As amostras

BKK e Q têm mesoporos que facilitam a acessibilidade do metal aos microporos, possivelmente por este motivo as percentagens de metal são mais elevadas.

3.2. Cinética de adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados fazendo variar o tempo de contacto entre a solução e o carvão. As concentrações foram medidas em diferentes intervalos de tempo de 15 minutos até perfazer 24 horas de tempo de contacto. Ao fim de 7h atinge-se o equilíbrio.

As Figuras 3.11 e 3.12 representam a fracção de fenol adsorvido ao longo do tempo para todas as amostras de carvão (C_0 fenol = 70 ppm, $C_{\text{carvão}}$ = 0,8 g L⁻¹, T=20°C e pH = 5,7) até às 7h, quando se atinge o equilíbrio.

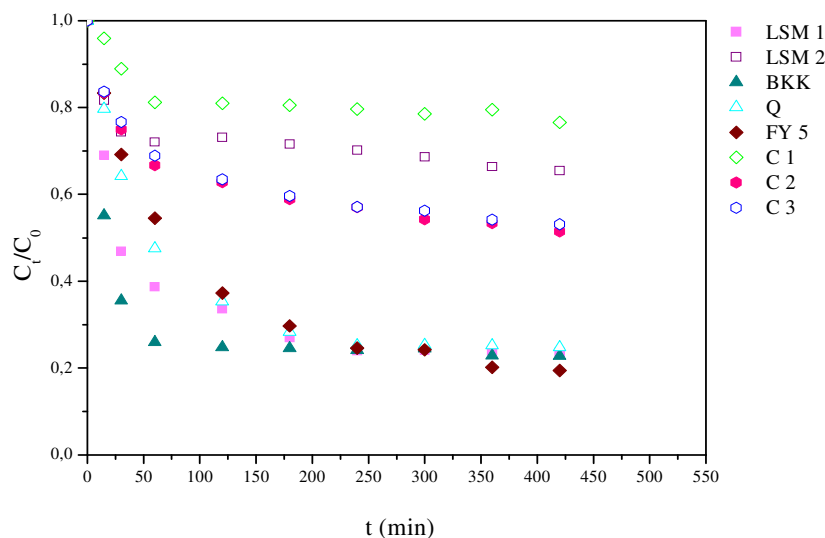


Figura 3.11: Fracção de fenol adsorvido ao longo do tempo para as amostras sem TiO₂ e Fe(NO₃)₃, C_0 fenol = 70 ppm, $C_{\text{carvão}}$ = 0,8 g L⁻¹, T=20°C e pH =5,7

Verifica-se que a velocidade de adsorção é maior no carvão BKK. Em termos texturais este carvão possui mesoporos mais largos. As amostras LSM 1, LSM 2 e Q são bastante mesoporosas, observando-se velocidades de adsorção significativas. Apesar das amostras referidas possuírem um volume de mesoporos superior ao da amostra BKK (Método DFT), o facto dos mesoporos desta serem mais largos promove o transporte do fenol para os microporos. Relativamente às amostras microporosas, FY 5, C 1, C 2 e C 3 verifica-se que as velocidades iniciais são mais baixas. Pode concluir-se que o tamanho dos mesoporos tem um papel importante na cinética de adsorção do fenol, facilitando o transporte para os centros de adsorção.

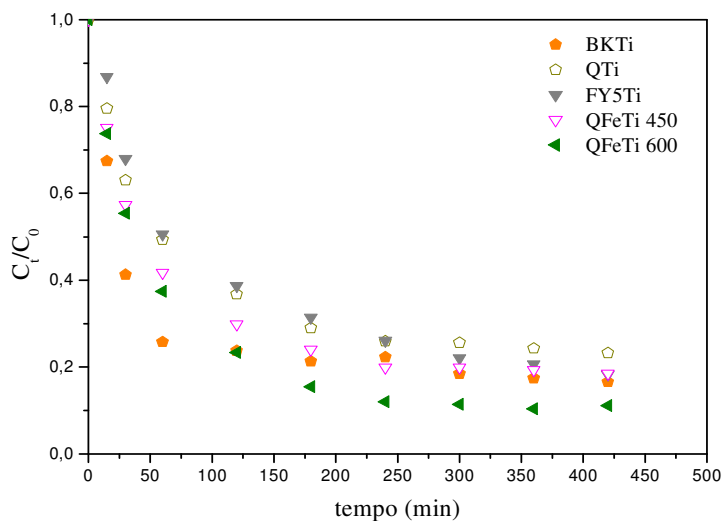


Figura 3.12: Fração de fenol adsorvido ao longo do tempo para as amostras com TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $C_0 \text{ fenol} = 70 \text{ ppm}$, $C_{\text{carvão}} = 0,8 \text{ g L}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$ e $\text{pH}=5,7$

Quanto às amostras modificadas com TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ verifica-se pela Figura 3.12, que a velocidade inicial de adsorção é ligeiramente superior para a amostra BKTi, pois esta amostra possui mesoporos mais largos. As amostras QTti, QFeTi 450 e QFeTi 600 têm velocidades de adsorção também elevadas, devido à presença de mesoporos. A amostra FY5Ti é microporosa, por isso a adsorção é mais lenta.

A introdução de metal na amostra BKK inibe o transporte do fenol para os centros de adsorção nos microporos. Provavelmente algumas partículas do metal podem estar também localizadas nos mesoporos.

Com o objectivo de se determinar os parâmetros cinéticos aplicaram-se os seguintes modelos: modelo cinético de pseudo 1ª ordem e o modelo cinético de pseudo 2ª ordem para todas as amostras. Os modelos de difusão externa e interna foram aplicados apenas à amostra BKK.

Em relação ao modelo cinético de pseudo 1ª ordem verificou-se que para todas as amostras, os resultados experimentais não se ajustaram a este modelo. Como exemplo apresenta-se no Anexo 7.10 o gráfico para a amostra LSM 1.

O modelo de pseudo 2ª ordem, ajustou-se bem aos dados experimentais. Aplicaram-se aos resultados experimentais o modelo não linear (Equação 1.10) e o modelo linear (Equação 1.11) de forma a verificar o menor erro associado.

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (1.10)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.11)$$

Sendo:

k_2 - constante cinética de adsorção de 2ª ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

q_e - quantidade de adsorvato no equilíbrio (mg g^{-1})

q_t - quantidade de adsorvato adsorvido pela superfície no momento t (mg g^{-1})

t - tempo (min)

A velocidade inicial de adsorção é $h = k_2 q_e^2$

E o tempo de meia vida é dado pela equação 1.16:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (1.14)$$

Em relação ao método linear, os gráficos da linearização encontram-se no Anexo 7.9.

Este modelo apresenta um bom ajuste linear para todas as amostras, sendo que o modelo não linear foi também aplicado, utilizando o software *ORIGIN PRO 8*, obtendo-se bons ajustes na sua aplicação. Os gráficos da aplicação do modelo, q_t vs tempo, encontram-se no Anexo 7.11.

As Tabelas 3.5 e 3.6 apresentam os parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste do modelo cinético de 2ª ordem linear e não linear.

Tabela 3.5: Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 2ª ordem para os modelos linear e não linear

	2ª Ordem (Modelo não linear)				2ª Ordem (Modelo linear)			
AMOSTRA	q_t (mg g⁻¹)	$k_2 \times 10^4 \pm 10^4$ (g.mg⁻¹ min⁻¹)	h (g mg⁻¹ min⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	q_{e2} (mg g⁻¹)	$k_2 \times 10^4$ (g.mg⁻¹ min⁻¹)	h (g mg⁻¹ min⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
LSM 1	67,5±1,2	8,0±0,9	3,7	18,5	67,1	8,0	3,6	18,6
LSM 2	27,2 ±0,9	30,0 ±9,1	2,2	12,3	29,2	15,0	1,3	22,8
BKK	66,8 ±1,2	16,0 ±2,5	7,3	9,2	65,4	22,0	9,3	7,0
Q	68,7 ±1,1	4,0 ± 0,3	1,9	36,4	67,1	4,0	1,8	37,3
FY 5	75,1 ±0,8	2,0 ± 0,1	1,1	66,6	74,6	2,0	1,1	67,0
C 1	20,2 ±1,1	14,0 ±4,3	0,6	35,4	20,7	1,1	0,5	43,9
C 2	43,4 ±0,9	7,0 ± 0,9	1,3	32,9	44,6	6,0	1,2	37,4
C 3	42,7 ±0,6	7,0 ± 0,6	1,3	33,6	43,7	6,0	1,2	38,1
BK Ti	72,9 ±2,1	8,0 ± 1,4	4,3	17,2	72,5	8,0	4,2	17,2
QTi	68,9 ±0,7	4,0 ± 0,2	1,9	36,3	68,5	4,0	1,9	36,5
FY5Ti	75,1 ±1,7	2,0 ± 0,2	1,1	66,6	76,3	2,0	1,2	65,5
QFeTi 450	72,4 ±0,7	4,0 ± 0,2	2,1	34,54	71,4	5,0	2,5	28,0
QFeTi 600	80,4 ±0,9	4,0 ± 0,2	2,6	31,1	79,3	4,0	2,5	31,5

Tabela 3.6: Coeficientes de correlação e erro associado aos Modelos não linear e linear

Amostra	2ª Ordem (não linear)		2ª Ordem (linear)	
	R ²	Erro (mg g ⁻¹)	R ²	Erro padrão (mg g ⁻¹)
LSM 1	0,99	2,0	0,99	2,0
LSM 2	0,96	1,6	0,99	2,9
BKK	0,99	2,4	0,99	3,0
Q	0,99	1,5	0,99	1,7
FY 5	0,99	0,8	0,99	0,8
C 1	0,95	1,6	0,98	1,8
C 3	0,98	1,3	0,99	1,5
C 3	0,99	0,9	0,99	1,0
BK Ti	0,95	3,6	0,99	3,6
Q Ti	0,99	0,9	0,99	1,0
FY Ti	0,99	1,8	0,99	1,9
QFeTi 450	0,99	1,0	0,99	1,2
QFeTi 600	0,99	1,3	0,99	1,5

Analisando os valores dos parâmetros cinéticos (Tabela 3.5), verifica-se que o processo de adsorção é mais rápido para a amostra comercial BKK como já foi referido anteriormente. Esta amostra possui mesoporos de tamanho superior ao das restantes amostras mesoporosas.

A aplicação dos dois modelos permite obter bons coeficientes de correlação. No entanto verifica-se que os erros associados ao modelo não linear são ligeiramente menores que os erros associados ao modelo linear. Os erros padrão do estimador foram calculados pela equação 3.1:

$$\text{ErroPadrão} = \sqrt{\frac{\sum (q_{\text{modelo}} - q_{\text{experimental}})^2}{N - 1}} \quad (3.1)$$

Em que:

$q_{\text{t experimental}}$ - quantidade de adsorvato adsorvido pela superfície no momento t obtida experimentalmente (mg g⁻¹)

$q_{\text{t modelo}}$ - quantidade de adsorvato adsorvido pela superfície no momento t obtida pelo modelo (mg g⁻¹)

N' - número de medidas experimentais

Representando graficamente os valores de q_t experimental e os valores de q_t modelo, para o modelo cinético não linear e modelo cinético linear, para uma dada percentagem de erro pode verificar-se qual o modelo que se aproxima mais dos resultados experimentais. Os gráficos encontram-se no Anexo 7.12. Conclui-se que as diferenças não são muito significativas entre o ajuste do modelo linear e não linear quando os valores dos modelos estão próximos dos valores experimentais. No entanto, quando se verificam diferenças significativas entre os valores dos modelos e os resultados experimentais, o modelo não linear ajusta-se um pouco melhor aos resultados experimentais dos carvões.

As percentagens de remoção de fenol para cada amostra de carvão foram calculadas pela Equação 3.2:

$$\text{Remoção}(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde C_0 e C_e são respectivamente a concentração inicial e de equilíbrio do adsorvato em solução.

Esses resultados estão apresentados nas Figuras 3.13 e 3.14.

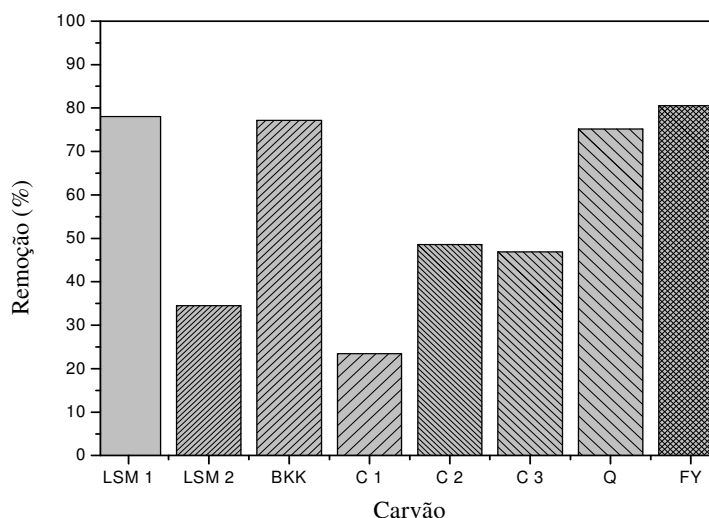


Figura 3.13: Eficiência de remoção das amostras sem TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
 $C_0 \text{ fenol} = 70 \text{ ppm}$, $C_{\text{carvão}} = 0,8 \text{ g L}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$ e $\text{pH}=5,7$

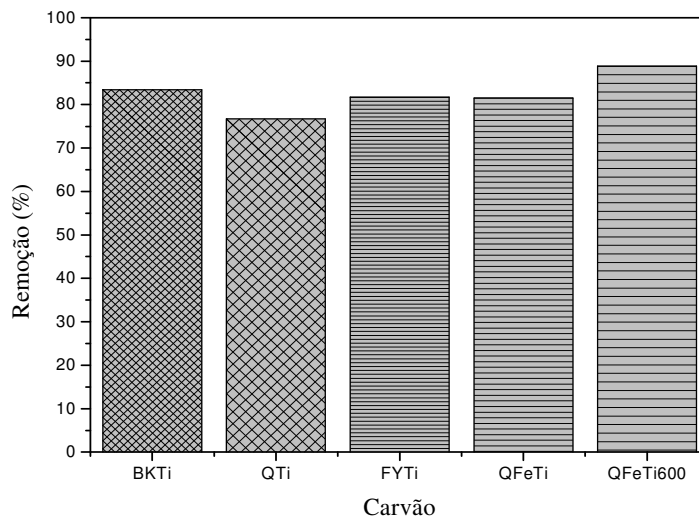


Figura 3.14: Eficiência de remoção das amostras com TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
 $C_{0 \text{ fenol}} = 70 \text{ ppm}$, $C_{\text{carvão}} = 0,8 \text{ g L}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$ e $\text{pH}=5,7$

Analisando as Figuras 3.13 e 3.14 as amostras LSM 2, C 1, C 2 e C 3 têm menor eficiência na remoção de fenol. Para a amostra LSM 2 a eficiência de remoção é apenas 35% devido à química da sua superfície. Esta amostra tem uma superfície ácida e mais hidrofílica, inibindo a adsorção do fenol [3]. As amostras C 1, C 2 e C 3 são amostras pouco porosas e por isso a remoção do fenol é mais reduzida. A amostra C 1 é mais ácida e por isso a eficiência de remoção é inferior.

Para as restantes amostras, a eficiência de remoção do fenol é independente das características texturais dos carvões. A química da superfície parece ter um papel determinante na adsorção do fenol, pois todos os adsorventes têm propriedades básicas.

Os valores experimentais para os ensaios cinéticos de adsorção em fase líquida encontram-se no anexo 7.13.

Uma vez que a amostra BKK revelou ter uma maior velocidade de adsorção de fenol, aplicaram-se os modelos de difusão de transferência de massa externa e interna.

A equação do modelo de transferência de massa externa é dada pela Equação 1.18:

$$\left[\frac{d(C/C_0)}{dt} \right]_{t=0} = -\beta \cdot S \quad (1.16)$$

As Equações 1.19 e 1.20 referem-se ao modelo de transferência de massa interna:

$$q_t = k_i t^{1/2} + \theta \quad (1.19)$$

$$-\text{Log}_{10} \left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right] = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot D_i \cdot t}{2,3 d_p^2} \quad (1.20)$$

No modelo de difusão externa, representou-se graficamente C_t/C_0 em função de t ajustando um polinómio aos pontos iniciais ($0 < t < 30$ min), pois nesta etapa inicial a difusão é devida à transferência de massa externa [51], como se pode observar na Figura 7.44 no Anexo 7.14. O valor da velocidade inicial $\beta \cdot S$, obteve-se derivando o polinómio e considerando $t=0$ [44,45,49,50]. Com o valor de S já calculado, determina-se o valor do coeficiente de transferência de massa externa, β . As representações gráficas encontram-se no Anexo 7.14.

Aplicando o modelo de difusão interna representou-se graficamente q_t em função de $t^{1/2}$, de acordo com a Equação 1.19 [49,51], determinando-se a constante de velocidade de difusão intraparticular, k_i . Verifica-se pela figura 7.45 do anexo 7.14 que existem duas zonas lineares no gráfico. A primeira zona linear corresponde à difusão nos macroporos e mesoporos e a segunda zona linear corresponde à difusão nos microporos. O valor de k_i é calculado pelo valor do declive da segunda zona linear [51, 59].

As zonas lineares não passam pela origem, pelo que significa que não é apenas um passo de difusão que limita o processo de adsorção.

O valor do coeficiente de difusão intraparticular, D_i , foi calculado representando graficamente $-\text{Log}_{10} \left[1 - \left(\frac{q}{q_e} \right)^2 \right]$ em função de t , como mostra a Figura 7.46 do Anexo 7.14.

Existem duas zonas lineares, mas a primeira zona corresponde à limitação difusional externa e a segunda zona à limitação difusional interna, utilizando-se o valor do declive da segunda zona linear para o cálculo de D_i .

A Tabela 3.7 mostra os valores obtidos para os respectivos coeficientes β , k_i e D_i .

Tabela 3.7: Valores das constantes β , k_i e D_i

β (m min ⁻¹)	k_i (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	D_i (m ² min ⁻¹)
$4,8 \times 10^{-5}$	0,19	$1,4 \times 10^{-12}$

Verifica-se que os passos que controlam a cinética de adsorção do fenol são a difusão intraparticular e também a transferência de massa externa na etapa inicial [51,59]. Uma vez que esta amostra possui mesoporos muito largos, a velocidade de adsorção é elevada mas existem limitações difusionais internas devido ao transporte nos microporos.

Para a amostra BKK fez-se o estudo da influência da temperatura no processo de adsorção. A Tabela 3.8 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos para as temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C, usando o modelo cinético de pseudo 2ª ordem.

Tabela 3.8: Valores dos parâmetros do modelo cinético de pseudo 2ª ordem a 20°C, 30°C e 40°C para amostra BKK

Amostra	2ª Ordem (Modelo não linearizado)				
	q_{e2} (mg g ⁻¹)	$k_2 \times 10^4 \pm 10^4$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	Erro (mg g ⁻¹)
BKK (20°C)	66,8 ± 1,2	16 ± 2,5	7,3	0,99	2,4
BKK (30°C)	62,3 ± 1,3	15 ± 1,5	5,9	0,95	2,3
BKK (40°C)	62,4 ± 1,5	9,0 ± 1,5	3,6	0,95	2,7

Pela análise dos dados desta tabela pode verificar-se que a velocidade inicial, h , diminui à medida que a temperatura aumenta, sendo a adsorção um processo exotérmico. A energia de activação pode calcular-se pela equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.3)$$

Em que:

k – constante cinética de adsorção (g mg⁻¹ min⁻¹)

A – factor pré-exponencial

E_a – energia de activação (kJ mol⁻¹)

R – constante dos gases perfeitos (kJ mol⁻¹ K⁻¹)

T – temperatura do processo de adsorção (K)

A equação linearizada é dada por:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.4)$$

Representa-se graficamente lnk em função de 1/T e calcula-se a energia de activação. 0.

A energia de activação do processo cinético de adsorção em questão é igual a -21,5kJ mol⁻¹ (-5,14Kcal mol⁻¹), sendo um valor bastante baixo, justificando que se trata de adsorção física, ou seja, as forças envolvidas são forças fracas de van der Waals [5] e mostra que o processo é exotérmico.

Para este carvão BKK, obtiveram-se as equações que relacionam a concentração inicial de adsorvato e a concentração de carvão, com a quantidade adsorvida ao longo do tempo.

As equações obtidas são as seguintes:

$$q_t = \frac{C_0 t}{0,047C_0 + 4,87 + (1,94E - 3C_0 + 0,97)t} \quad (3.5)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{10,97m_s^{0,71}} + \frac{t}{55,9m_s^{-0,79}}} \quad (3.6)$$

Para carvões com propriedades muito semelhantes a este tipo de carvão BKK, e para o adsorvato fenol, podem utilizar-se as Equações 3.5 e 3.6 de modo a estimar a quantidade de fenol adsorvido para um determinado tempo t e para uma dada concentração inicial.

3.3. Termodinâmica de adsorção do fenol

3.3.1. Isotérmicas de adsorção em fase aquosa

As isotérmicas de adsorção de fenol foram realizadas à temperatura ambiente (20°C, pH=5,7) e os pontos experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich (pela forma não linear) determinando-se os respectivos parâmetros.

As Figuras 3.15, 3.16 e 3.17 representam as isotérmicas de adsorção do fenol, ajustando aos dados experimentais, os modelos de Langmuir e de Freundlich na forma não linear, cujos resultados dos ajustes estão apresentados na Tabela 3.9.

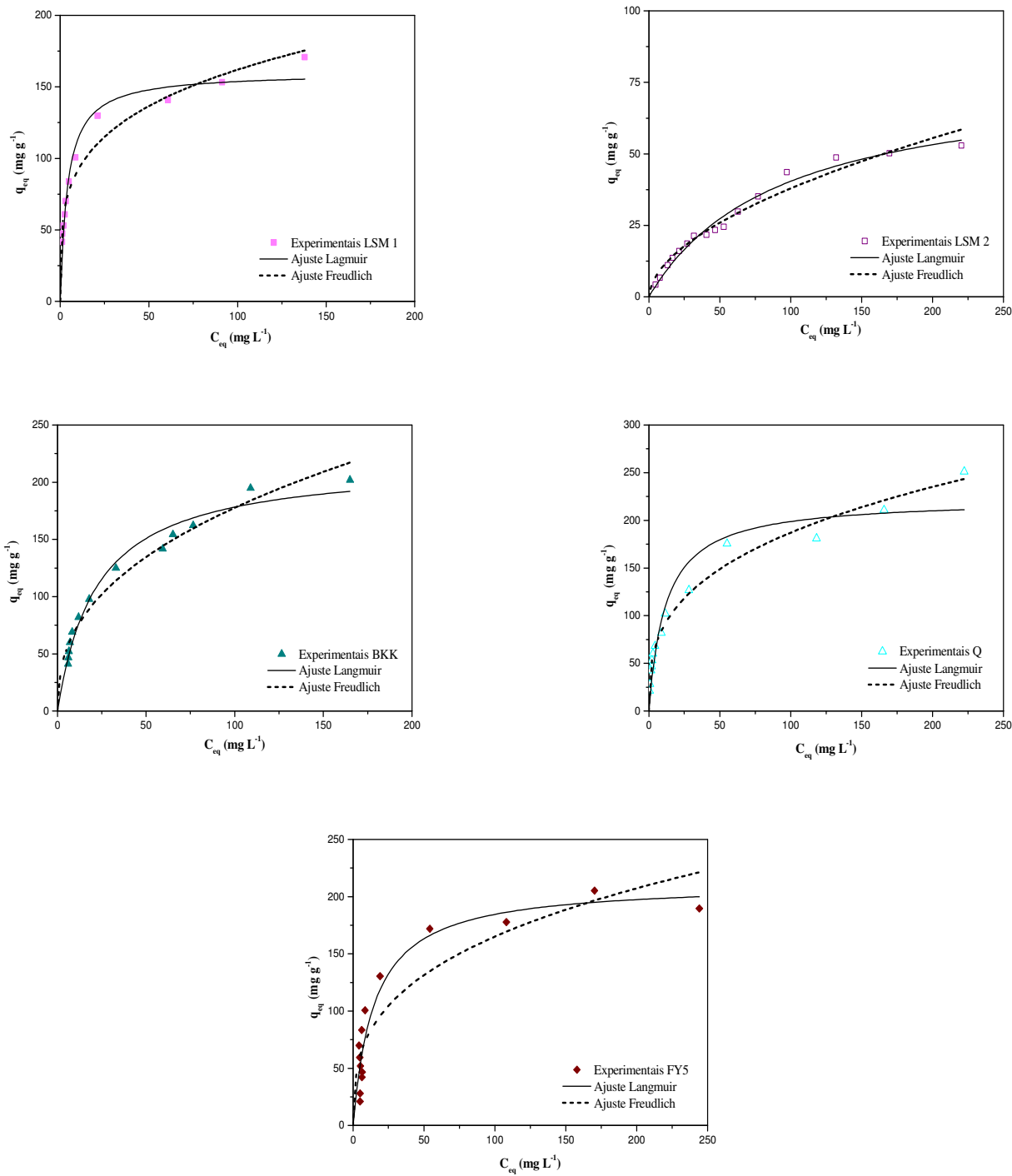


Figura 3.15: Ajuste não linear Langmuir e Freundlich para as amostras LSM 1, BKK, Q, FY 5
 $C_0 \text{ fenol} = 300 \text{ ppm}$, $C_{\text{carvão}} = 0,4 \text{ g L}^{-1} - 16 \text{ g L}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$ e $\text{pH}=5,4$ e para LSM 2
 $C_0 \text{ fenol} = 10\text{-}300\text{ppm}$, $C_{\text{carvão}} = 1,6 \text{ g L}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$ e $\text{pH}=5,7$

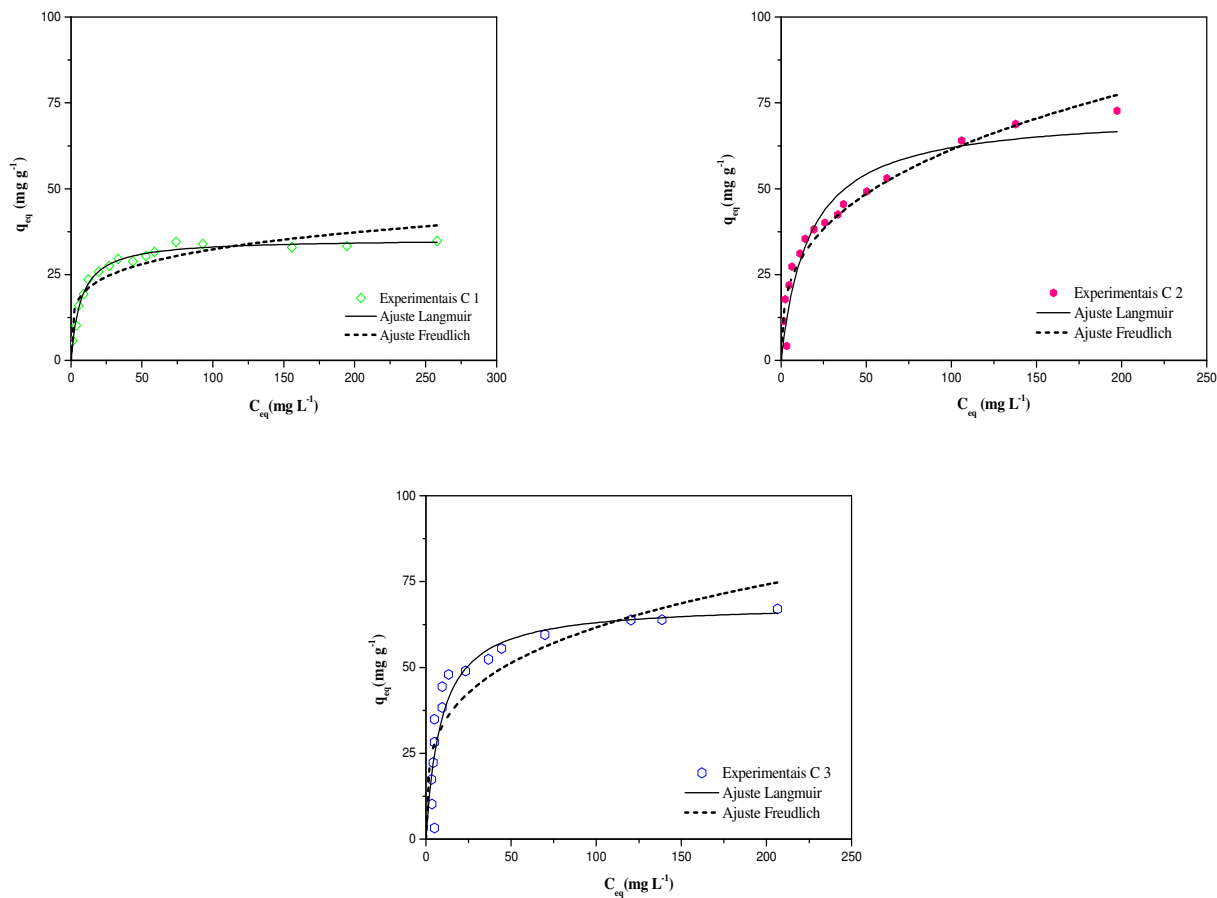


Figura 3.16: Ajuste não linear Langmuir e Freundlich para as amostras C 1, C 2, C 3
 $C_{0 \text{ fenol}} = 10\text{-}300\text{ppm}$, $C_{\text{carvão}} = 1,6 \text{ g L}^{-1}$, $T=20^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}=5,7$

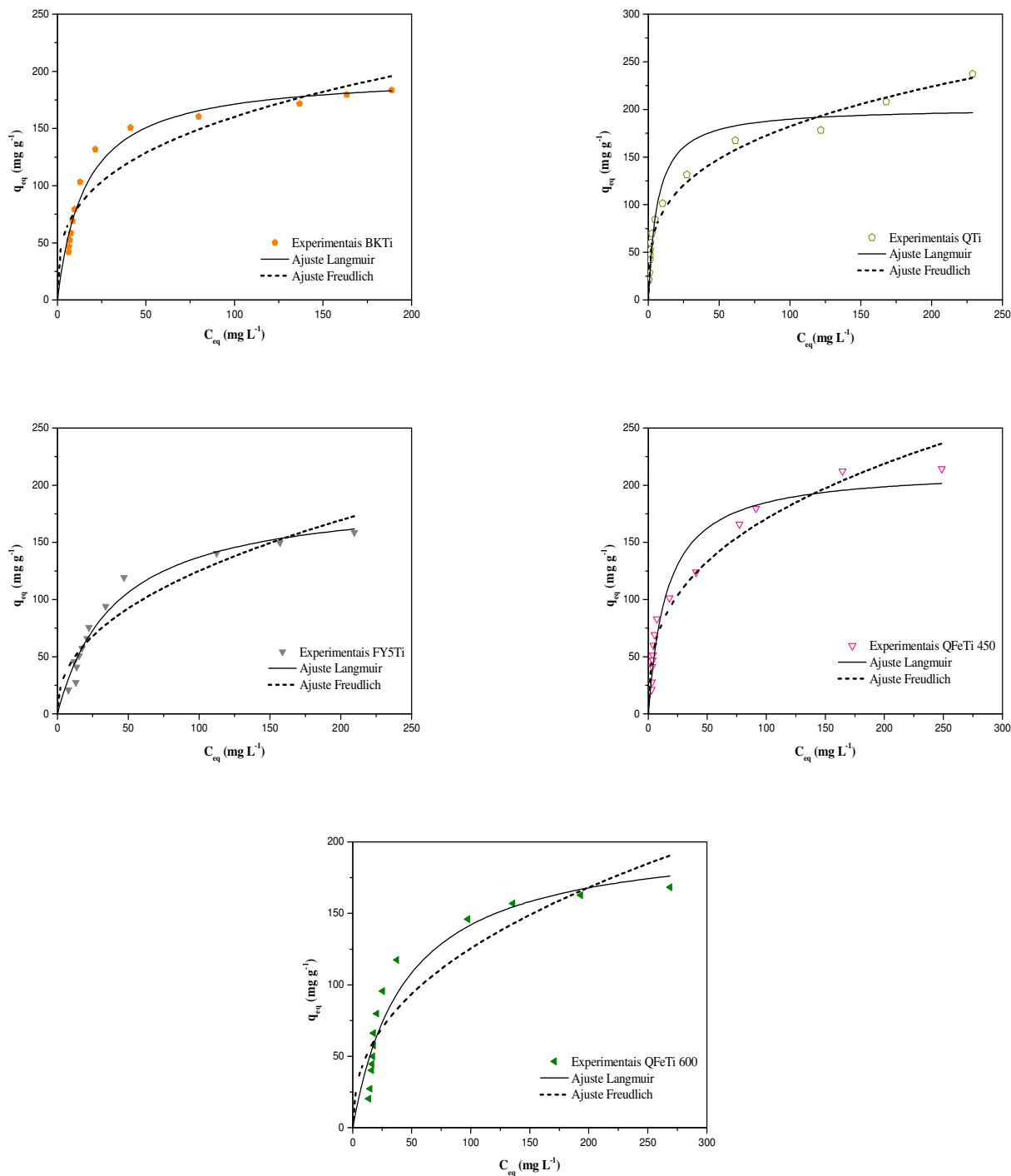


Figura 3.17: Ajuste não linear Langmuir e Freundlich para as amostras BKTi, QTl, FY5Ti, QFeTi 450, QFeTi 600
 $C_0 \text{ fenol} = 300 \text{ ppm}$, $C_{\text{carvão}} = 0,4 \text{ g L}^{-1} - 16 \text{ g L}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$ e $\text{pH}=5,7$

Na Tabela 3.9 apresentam-se os parâmetros dos ajustes de Langmuir e Freundlich.

Tabela 3.9: Valores das constantes de Langmuir e Freundlich

Amostras	Ajuste não linear Langmuir				Ajuste não linear Freundlich			
	q_{mon} (mg g⁻¹)	b (L mg⁻¹)	R²	Erro (mg g⁻¹)	1/n	K_F [(mg g⁻¹) (L mg⁻¹)^{1/n}]	R²	Erro (mg g⁻¹)
LSM 1	160,0 ± 4,9	0,25 ± 0,03	0,97	8,0	0,3± 0,02	52,1 ± 3,7	0,95	9,9
LSM 2	77,8 ± 4,4	0,01 ± 0,001	0,98	2,2	0,6± 0,03	3,0 ± 0,5	0,96	2,9
BKK	217,9 ± 8,5	0,05 ± 0,005	0,97	9,2	0,4± 0,02	28,1 ± 2,8	0,97	9,9
Q	222,5 ± 0,08	0,08 ± 0,02	0,92	20,2	0,3± 0,02	40,9 ± 3,01	0,98	10,5
FY 5	212,3 ± 13,3	0,07 ± 0,01	0,91	19,1	0,3± 0,05	36,3 ± 7,3	0,82	27,0
C 1	35,4 ± 0,5	0,14 ± 0,01	0,98	1,1	0,20± 0,03	12,6 ± 1,6	0,82	3,8
C 2	72,3 ± 4,2	0,06 ± 0,01	0,92	5,6	0,3± 0,03	12,8 ± 1,4	0,94	4,8
C 3	68,6 ± 4,3	0,11 ± 0,03	0,90	7,7	0,3± 0,04	18,1 ± 3,2	0,80	10,2
BK Ti	198,4 ± 7,0	0,06 ± 0,007	0,97	10,2	0,3± 0,04	37,4 ± 6,2	0,87	19,8
Q Ti	202,2 ± 10,9	0,15 ± 0,03	0,92	19,6	0,3± 0,02	46,1 ± 3,3	0,98	10,9
FY Ti	193,4 ± 10,4	0,02 ± 0,003	0,96	9,1	0,4± 0,05	16,6 ± 3,5	0,90	15,6
QFeTi 450	214,5 ± 10,3	0,06 ± 0,01	0,95	14,6	0,4± 0,03	32,8 ± 3,9	0,95	14,7
QFeTi 600	205,5 ± 16,5	0,02 ± 0,004	0,90	16,2	0,4± 0,06	17,9 ± 4,8	0,82	22,2

O modelo de Langmuir é o que se ajusta melhor aos resultados experimentais.

Comparando os valores de q_m , capacidade da monocamada, das amostras comerciais LSM 1 e LSM 2 verifica-se que a amostra LSM 2 tem um q_m inferior ao da amostra LSM 1. No entanto, o volume de microporos destas amostras é praticamente igual. Este carvão tem uma superfície ácida e mais hidrofílica, por isso a adsorção do fenol não é favorecida. O valor da constante de afinidade (b), é maior para a amostra LSM 1 uma vez que a adsorção do fenol é favorecida em superfícies mais básicas.

As amostras BKK, Q e FY 5 têm características texturais muito semelhantes, logo os valores de q_m não têm uma diferença muito significativa.

O valor de q_m ligeiramente superior, observado para a amostra Q, pode dever-se ao facto de esta amostra ter uma maior quantidade de supermicroporos. A amostra FY 5 tem um menor valor de q_m pois possui um maior volume de ultramicroporos. Apesar dos valores de b serem baixos, as quantidades adsorvidas são significativas.

As amostras C 1, C 2 e C 3, têm volumes microporosos idênticos, mas como a amostra C 1 é mais ácida tem menor capacidade de adsorção.

As amostras modificadas com TiO_2 e Fe têm volumes de microporos idênticos, logo não há diferenças significativas nas capacidades de adsorção. Comparando os valores de q_m das amostras comerciais, com as modificadas com TiO_2 e Fe, verifica-se que estes são ligeiramente superiores nas amostras comerciais.

Quanto ao modelo de Freundlich a constante de Freundlich, K_F , mede a capacidade relativa de adsorção do adsorvente e o expoente de Freundlich, n , é uma constante que indica a força da adsorção. O valor de K_F apresenta um valor muito baixo para a amostra LSM 2, devido ao facto da superfície do carvão ser ácida. As amostras C 1, C 2 e C 3 apresentam também valores relativamente baixos devido ao facto de serem amostras pouco porosas, assim como as amostras FYTi e QFeTi 600. As restantes amostras apresentam valores de K_F mais elevados. Quanto ao valor de n , a amostra LSM 2 apresenta o valor mais baixo, pois a força de adsorção é pequena devido à acidez da superfície. As restantes amostras possuem valores de n mais elevados e próximos.

Os valores experimentais dos ensaios termodinâmicos de adsorção em fase líquida encontram-se no Anexo 7.15.

3.3.2. Mecanismo de adsorção do fenol

A adsorção de solutos aromáticos pode ocorrer essencialmente, devido a interações dispersivas π - π , entre os electrões π dos planos basais do carvão activado e os electrões livres dos anéis benzénicos dos compostos aromáticos ou por interações electrostáticas [11].

Pelos resultados termodinâmicos verifica-se que a adsorção do fenol é favorecida usando carvões básicos, uma vez que os carvões com superfície ácida possuem menor capacidade de adsorção. Nos carvões ácidos o teor de oxigénio é maior e devido à electronegatividade deste, há atracção dos electrões dos planos basais, provocando deslocalização da densidade electrónica, o que conduz a um enfraquecimento da adsorção [36,37]. Por outro lado, como já referido, pode ocorrer o efeito inibidor do solvente, pois os grupos ácidos do carvão atraem para si as moléculas de água da solução, bloqueando o acesso do fenol aos microporos [11]. No entanto, para as amostras modificadas com TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, verifica-se que a quantidade de oxigénio é também elevada, mas possivelmente esse oxigénio provém dos óxidos, ou de grupos básicos. Os grupos funcionais de carácter básico favorecem a adsorção do fenol uma vez que o fenol é um ácido.

De modo a verificar se existem interações electrostáticas, deve-se determinar o estado de dissociação do fenol, a partir da comparação dos valores do pH da solução e o valor de pK_a .

A carga global da superfície do carvão é dependente do pH das soluções.

Para soluções com pH superior ao pH_{PZC} a carga na superfície do carvão é negativa. O pH da solução é de 5,7. A amostra LSM 2 cujo valor de pH_{PZC} é 4,5 possui carga negativa, no entanto como o pK_a é 9,8, o fenol não está dissociado, de modo que não há repulsão.

Para as restantes amostras o valor de pH_{PZC} é sempre superior ao pH da solução, sendo a carga global da superfície do carvão positiva. O fenol está no estado não dissociado, pelo que não há repulsão.

Verifica-se que o fenol nos vários ensaios encontra-se não dissociado, logo as interações electrostáticas são desprezáveis. Nas condições experimentais usadas, as forças que dominam a adsorção são forças de dispersão π - π .

4. Conclusão

- ✓ No presente trabalho estudou-se a influência das propriedades texturais e químicas em diversas amostras de carvão activado na remoção de fenol por adsorção.
- ✓ A distribuição de tamanho de poros tem influência na velocidade de adsorção, tendo-se verificado que a velocidade de adsorção do fenol é mais acentuada para os carvões com maior volume mesoporoso.
- ✓ A amostra BKK tem maior velocidade inicial de adsorção, devido à presença de mesoporos mais largos que facilitam o transporte.
- ✓ As amostras modificadas com TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ apresentam uma ligeira diminuição na capacidade de adsorção provavelmente devido a uma diminuição da área de microporos acessível.
- ✓ As amostras de carvão preparadas com resíduos de petróleos (C 1, C 2 e C 3) têm menor eficiência na remoção do fenol (50%) porque são menos porosas.
- ✓ O estudo cinético permite concluir que a adsorção do fenol é descrita por uma cinética de pseudo 2ª ordem.
- ✓ A caracterização da química superficial dos carvões por TPD, pelo pH_{PZC} e pela análise elementar, mostrou que a amostra LSM 2 é a que tem maior quantidade de grupos ácidos, sendo a mais ácida, seguida da amostra C 1.
- ✓ As restantes amostras LSM 1, Q, BKK, FY 5 e as modificadas possuem superfícies básicas, sendo que esta basicidade parece dever-se à presença de grupos funcionais tipo pironas e quinonas.
- ✓ A eficiência de remoção do fenol depende das propriedades químicas da superfície do carvão. As amostras cuja superfície é básica (LSM 1, BKK, Q, FY 5) removem ~80% de fenol da solução.
- ✓ As amostras LSM 2 e C 1, que apresentam características ácidas têm menor capacidade de adsorção do fenol. Os grupos ácidos do carvão tornam as amostras mais hidrofílicas, adsorvendo preferencialmente moléculas de água.
- ✓ O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais.
- ✓ O mecanismo de adsorção deve-se a forças de dispersão π - π , não existindo interações electrostáticas, para as condições experimentais usadas.

5. Perspectivas de trabalho futuro

- ✓ Continuar os estudos de adsorção com a amostra BKK, pois revelou ser um bom adsorvente.
- ✓ Estudar influência da variação do pH da solução.
- ✓ Fazer o estudo comparativo de adsorção do fenol em carvões preparados a partir do mesmo precursor mas com activações diferentes (física e química).
- ✓ Estudar o efeito de grupos de substituintes (doadores ou atractores) do fenol.
- ✓ Estudar a adsorção com águas residuais provenientes da indústria.

6. Bibliografia

- [1] Haghseresht, F., Nouri, S., Finnerty, J. J., Lu, G., Q., *Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon*. Journal of Physical Chemistry B, 106 (42), 2002, 10935-10943.
- [2] Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., Arrighi, L., *Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent development*. Journal of Hazardous Materials, 2008.
- [3] Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak, M., *Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review*, Chemosphere, 58, 2005, 1049–1070.
- [4] Teng, H., To, C., *Liquid-phase adsorption of phenol onto activated carbons prepared with different activation levels*, Journal of Colloid and Interface Science, 230, 2000, 171-175.
- [5] Figueiredo, J. L., Ribeiro, F. R., *Catálise Heterogênea*, 2ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 2007, 38 – 40, 185 – 208.
- [6] Furuya, E.G., Chang, H.T., Miura, Y., Noll, K.E., *A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon*. Separation and Purification Technology, 11, 1997, 69-78.
- [7] Salame, I.I., Bandorz, T.J., *Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons*. Journal of Colloids and Interface Science, 264, 2003, 307-312.
- [8] Ania, C.O., Parra, J.B., Pis, J.J., *Effect of texture and surface chemistry on adsorptive capacities of activated carbons for phenolic compounds removal*. Fuel Processing Technology, 2002, 77-78, 337-343.
- [9] Rodríguez-Reinoso, F., Sepúlveda-Escribano, A., *Porous carbons in adsorption and catalysis*, in *Handbook of surfaces and interfaces of material*, Volume 5, H.S. Nalwa Ed., Academic Press, San Diego, 2001, p. 309. (Citada na referência 31)

- [10] Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., López-Ramón, M. V., Carrasco-Marín, F., *Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal*, Carbon 6, 1995, 845-851.
- [11] Moreno-Castilla, C., *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*, Carbon 42, 2004, 83-94.
- [12] Rodríguez-Reinoso, F., Sábio-Molina, M., *El carbón activado como adsorbente en descontaminación ambiental*, Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica, Universidade de Alicante, España, 2004.
- [13] Zhang, T., Walawender, W., Fan, L.T., Fan, M., Daugaard, D., Brown, R.C., *Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation*, Chemical Engineering Journal, 105, 2004, 53-59.
- [14] Martínez, M.L., Torres, M.M., Guzmán C.A., Maestri D.M., *Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shell*, Industrial Crops and Products, 23, 2006, 23-28.
- [15] Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., *Role of chemical activation in the development of carbon porosity*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2004, 24115-25.
- [16] Attia, A.A., Girgis, B.S., Fathy, N.A., *Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies*, Dyes and Pigments 76, 2008, 282-289.
- [17] Boonamnuayvitaya, V., Sae-ung, S., Tantheapanichakoon, W., *Preparation of activated carbon from coffee residue for the adsorption of formaldehyde*, Separation and Purification Technology, 42, 2005, 159 - 168.
- [18] Rodríguez-Reinoso, F., "Activated carbon: Structure characterization preparation and applications". In: Marsh, H., Heintz, E.A., Rodríguez-Reinoso, F. (eds.), Introduction to Carbon Technologies. 1997, Chapter 2, 35.

- [19] Mohan, D., Singh, K.P., Sinha, S., Gosh, D., *Removal of pyridine derivatives from aqueous solution by activated carbons developed from agricultural waste materials*, Carbon, 43, 2005, 1680-1693.
- [20] Podkoscielny, P., A., Marijuk, O.,V., “*Heterogeneity of active carbons in adsorption of phenol aqueous solutions*”, Appl. Surf. Sci, v. 205, 2003, 297–303.
- [21] László, K., Podkoscielny, P., Dabrowski, A., *Heterogeneity of polymer-based active carbons in adsorption of aqueous solutions of phenol and 2,3,4-trichlorophenol*, Langmuir, 19, 2003, 5287–5294.
- [22] Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., *Textural and chemical characterization of microporous carbons*, Advances in Colloid and Interface Science, 76-77, 1998, 271-294.
- [23] Gregg, S. J., Sing, K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press 2, London, 1982, 25-26.
- [24] Marsh, H., Rodrigues-Reinoso, F., *Activated Carbon*, Elsevier, United Kingdom, 2006.
- [25] Wigmans, T., *Industrial aspects of production and use of activated carbons*, Carbon 27, 1989, 13-22. [Citada em: Mestre, F.R., Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005]
- [26] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., Journal American Chemical Society, 60, 1938, 309. (Citada na referência 5)
- [27] Brunauer, S., Deming, D., Teller, E. Journal American Chemical Society, 62, 1940, 1723. (Citada na referência 5)
- [28] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., *Adsorption by powders and porous solids*. Academic Press: London, 1999.

- [29] Rodrigues – Reinoso, F., Molina-Sábio, M., Gonzales, M. T., *The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons*, Carbon 33, 1995, 15-23.
- [30] Rodriguez – Reinoso, F., Martin-Martinez, J.M., Prado-Burguete, C., McEnaney, B., *A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons*, Journal of Physical Chemistry, 91, 1987, 515-516.
- [31] Mestre, A. S. B., *Preparação de Carvões Activados a partir de resíduos de sólidos – Adsorção de paracetamol*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica, Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2008.
- [32] Barton, S.S., Evans, B.J.M., Halliop, E., Macdonald, F.A.J., *Acidic and basic sites on the surface of porous carbon*, Carbon, 35, 1997, 1361-1366.
- [33] Boehm, H.P., *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*, Carbon 40, 2002, 145-149.
- [34] Jung, W.M., Ahn, H.K., Lee, Y., Kim, P.K., Rhee, S.J., Park, T.J., Paeng, J.K., *Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC)*, Microchemical Journal 70, 2001, 123-131.
- [35] Figueiredo, L.M.J., Pereira, R.F.M., Freitas, M.M., Órfão, M.J.J., *Modification of the surface chemistry of activated carbons*, Carbon 37, 1999, 1379-1389.
- [36] Moreno-Castilla, C., López-Ramon, M. V., Carrasco-Marín F., *Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation*, Carbon 38, 2000, 1995–2001.
- [37] Lopez-Ramona, M.V., Stoecklib, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marina, F., *On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques*, Carbon 37, 1999, 1215–1221.

[38] Golden, T.C., Jenkins, R.G., Otake, Y., Scaroni, A.W., In: Sarangapani, S., Akridge, J.R., Schumm, B., (Eds.), *“The Electrochemistry of Carbon”*, 61. The Electrochemistry Society, 1984, Princeton. [Citada na referência 3]

[39] Boehm, P.H., *Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks on other carbons*, Carbon 32, 1994, 759-769. [Citada em: Mestre, F.R., Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005]

[40] Valente, A., Palma, C., Fonseca, I.M., Ramos, A.M., Vital, J., *Oxidation of pinane over phthalocyanine complexes supported on activated carbon: Effect of the support surface treatment*, Carbon 41, 2003, 2793–2803.

[41] Gorgulho, H. F., Mesquita, J. P., Gonçalves, F., Pereira, M.F.R., Figueiredo, J.L., *Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption*, Carbon 46, 2008, 1544 –1555.

[42] Radovic, L. R., Silva, I. F., Ume, J. I., Menéndez, J. A., Leon y Leon, C. A., Scaroni, A. W. , *An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electronwithdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbon*. Carbon 9,1997, 1339-1348.

[43] Podkoscielny, P., Nieszporek, K., Szabelski, P., *Adsorption from aqueous phenol solutions on heterogeneous surfaces of activated carbons—Comparison of experimental data and simulations*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 277, 2006, 52–58.

[44] Oliveira, E.A., Nóbrega, J.A., *Equilibrium studies for sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran*, Process Biochemistry 40, 2005, 3485-3490.

[45] McKay, G. *The adsorption of basic dye onto silica from aqueous solution-solid diffusion model*, Chem Eng Sci 39,1984,129-38. (Citada na referência 44)

- [46] Tay-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C., Delacroix, A., *Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of pinus sylvestris*, Journal of Hazardous Materials B 105, 2003, 121–142.
- [47] Ho, Y.S., McKay, G., *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process Biochemistry, 34, 1999, 451–465.
- [48] Ho, Y.S., McKay, G., *The Kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat*. Wat. Res, 34, 1999, 735–742.
- [49] Weber, W.J., Morris, J.C., *Advances in water pollution research: removal of biologically-resistant pollutants from waste waters by adsorption*. In: *Proc. Int. Conf. on Water Pollution Symp. vol. 2*, Pergamon Press, Oxford, 1962, 231–266. (Citada na referência 50)
- [50] Selatnia, A., Madani, A., Bakhti, M.Z., Kertous, Y., Mansouri, R.Y., *Biosorption of Ni²⁺ from aqueous solution by a NaOH - treated bacterial dead Streptomyces rimosus biomass*, Minerals Engineering 17, 2004, 903–911.
- [51] Fierro, V., Torne-Fernandez, V., Montane, D., Celzard, A., *Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties*, Microporous and Mesoporous Materials, 111, 2008, 276–284.
- [52] Urano, K., Tachikawa, H., *Process-development for removal and recovery of phosphorus from waste-water by a new adsorbent. 2. Adsorption rates and breakthrough curves*. Ind Eng Chem Res, 30, 1991, 1897–1899.
- [53] Langmuir, I. *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids*. J. Am. Chem. Soc., 38, 1916, 2221–2295.
- [54] Langmuir, I. *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. J. Am. Chem. Soc., 40, 1918, 1361–1403.

[55] Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., *Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters*, Journal of Hazardous Materials, 147, 2007, 381–394.

[56] Ania, C.O., Cabal, B., Parra, J.B., Pis, J.J., *Importance of the hydrophobic character of activated carbons on the removal of naphthalene from the aqueous phase*. Adsorption Science & Technology, 2007, volume 25, 3-4.

[57] Norma Espanhola UNE 32 111 de Outubro 1995

[58] Tryba, B., Morawshi, A., W., Inagaki, M., *Application of TiO_2 - mounted activated carbon to the removal of phenol from water*. Applied Catalysis B: Environmental, 41, 2003, 427-433.

[59] Vasanth, K. K., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., *Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash*, Journal of Colloid and Interface Science 284, 2005 14–21.

7. Anexos

7.1. Valores experimentais de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de azoto a 77K

Tabela 7.1: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de azoto a 77K para as amostras LSM1 e LSM 2

LSM 1				LSM 2			
P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{liq adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g^{-1})	P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{liq adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g^{-1})
1,55E-07	5,1685	0,0080	0,0002	7,50E-07	10,8394	0,0168	0,0005
2,21E-07	10,3335	0,0160	0,0005	1,20E-06	21,6777	0,0335	0,0010
2,92E-07	15,4983	0,0240	0,0007	1,47E-06	32,5184	0,0503	0,0015
4,10E-07	20,6636	0,0320	0,0009	2,43E-06	43,3645	0,0671	0,0019
4,71E-07	25,8296	0,0400	0,0012	3,53E-06	54,2109	0,0839	0,0024
6,16E-07	30,9952	0,0479	0,0014	5,92E-06	65,0549	0,1006	0,0029
7,63E-07	36,1615	0,0559	0,0016	1,23E-05	75,8983	0,1174	0,0034
9,24E-07	41,3278	0,0639	0,0018	2,61E-05	86,7425	0,1342	0,0039
1,13E-06	46,4935	0,0719	0,0021	5,46E-05	97,5851	0,1510	0,0044
1,54E-06	51,6599	0,0799	0,0023	1,13E-04	108,4243	0,1677	0,0048
2,73E-06	61,9713	0,0959	0,0028	2,31E-04	119,2566	0,1845	0,0053
5,40E-06	72,2828	0,1118	0,0032	4,68E-04	130,0735	0,2012	0,0058
1,09E-05	82,5945	0,1278	0,0037	9,58E-04	140,8563	0,2179	0,0063
2,10E-05	92,9062	0,1437	0,0041	1,97E-03	151,5816	0,2345	0,0068
4,03E-05	103,2171	0,1597	0,0046	4,07E-03	162,1713	0,2509	0,0072
7,88E-05	113,5269	0,1756	0,0051	5,42E-03	166,3798	0,2574	0,0074
1,51E-04	123,8349	0,1916	0,0055	7,27E-03	170,7186	0,2641	0,0076
2,91E-04	134,1359	0,2075	0,0060	9,50E-03	174,8696	0,2705	0,0078
5,75E-04	144,4180	0,2234	0,0064	1,25E-02	179,1331	0,2771	0,0080
1,18E-03	154,6509	0,2392	0,0069	1,43E-02	181,2787	0,2804	0,0081
2,35E-03	164,8290	0,2550	0,0074	1,68E-02	183,8665	0,2844	0,0082
4,66E-03	174,9081	0,2706	0,0078	1,96E-02	186,4983	0,2885	0,0083
5,43E-03	177,1497	0,2741	0,0079	2,43E-02	190,1472	0,2942	0,0085
7,70E-03	182,0382	0,2816	0,0081	2,71E-02	192,0754	0,2971	0,0086
9,76E-03	185,4901	0,2870	0,0083	3,01E-02	193,8739	0,2999	0,0087
1,16E-02	188,0593	0,2909	0,0084	3,70E-02	197,6263	0,3057	0,0088
1,41E-02	190,9949	0,2955	0,0085	4,99E-02	203,3645	0,3146	0,0091
1,71E-02	193,8623	0,2999	0,0087	5,93E-02	206,8052	0,3199	0,0092
2,01E-02	196,3235	0,3037	0,0088	6,82E-02	209,6915	0,3244	0,0094
2,50E-02	199,7757	0,3091	0,0089	8,06E-02	213,2357	0,3299	0,0095
2,72E-02	201,2256	0,3113	0,0090	9,07E-02	215,8321	0,3339	0,0096
3,01E-02	202,9353	0,3139	0,0091	0,1011	218,2475	0,3376	0,0097
3,73E-02	206,4202	0,3193	0,0092	0,1229	222,7194	0,3445	0,0099
5,02E-02	211,4029	0,3270	0,0094	0,1546	228,2696	0,3531	0,0102
5,85E-02	214,1235	0,3312	0,0096	0,1825	232,8549	0,3602	0,0104
7,06E-02	217,5332	0,3365	0,0097	0,2106	236,5576	0,3660	0,0106
8,08E-02	220,1088	0,3405	0,0098	0,2379	240,0604	0,3714	0,0107
9,11E-02	222,5142	0,3442	0,0099	0,2603	242,8944	0,3758	0,0108
0,1015	224,7436	0,3477	0,0100	0,2837	245,8018	0,3803	0,0110
0,1233	228,9412	0,3542	0,0102	0,3057	248,5282	0,3845	0,0111
0,1541	234,2236	0,3623	0,0105	0,3296	251,4501	0,3890	0,0112
0,1837	238,8900	0,3696	0,0107	0,3485	253,7537	0,3926	0,0113
0,2101	242,8109	0,3756	0,0108	0,3735	256,8127	0,3973	0,0115
0,2367	246,6879	0,3816	0,0110	0,4003	260,0872	0,4024	0,0116
0,2598	249,9892	0,3867	0,0112	0,4254	263,0914	0,4070	0,0117
0,2841	253,4047	0,3920	0,0113	0,4499	266,1097	0,4117	0,0119

LSM 1				LSM 2			
P/P ⁰	V _{gás adsorbido} (cm ³ g ⁻¹)	V _{liq adsorbido} (cm ³ g ⁻¹)	n _{gás adsorbido} (mol g ⁻¹)	P/P ⁰	V _{gás adsorbido} (cm ³ g ⁻¹)	V _{liq adsorbido} (cm ³ g ⁻¹)	n _{gás adsorbido} (mol g ⁻¹)
0,3073	256,6451	0,3970	0,0115	0,4756	269,2642	0,4166	0,0120
0,3317	260,0286	0,4023	0,0116	0,5002	272,3406	0,4213	0,0122
0,3564	263,4674	0,4076	0,0118	0,5252	275,5990	0,4264	0,0123
0,3755	266,1099	0,4117	0,0119	0,5506	278,9689	0,4316	0,0125
0,4005	269,5706	0,4170	0,0120	0,5752	282,3566	0,4368	0,0126
0,4256	273,0572	0,4224	0,0122	0,6005	285,9672	0,4424	0,0128
0,4507	276,5826	0,4279	0,0123	0,6257	289,6534	0,4481	0,0129
0,4757	280,1828	0,4334	0,0125	0,6504	293,4308	0,4539	0,0131
0,5008	283,8999	0,4392	0,0127	0,6758	297,3774	0,4600	0,0133
0,5253	287,6178	0,4449	0,0128	0,7005	301,2987	0,4661	0,0135
0,5500	291,5056	0,4510	0,0130	0,7255	305,4180	0,4725	0,0136
0,5751	295,6309	0,4573	0,0132	0,7508	309,6939	0,4791	0,0138
0,6003	299,9314	0,4640	0,0134	0,7754	313,8175	0,4855	0,0140
0,6252	304,3644	0,4709	0,0136	0,8000	317,9325	0,4918	0,0142
0,6501	309,0005	0,4780	0,0138	0,8252	322,0834	0,4983	0,0144
0,6752	313,9096	0,4856	0,0140	0,8499	326,1405	0,5045	0,0146
0,7002	318,9735	0,4935	0,0142	0,8751	330,1970	0,5108	0,0147
0,7250	324,2086	0,5016	0,0145	0,8996	334,2461	0,5171	0,0149
0,7500	329,6561	0,5100	0,0147	0,9241	338,7324	0,5240	0,0151
0,7748	335,2416	0,5186	0,0150	0,9397	342,1526	0,5293	0,0153
0,7998	341,0334	0,5276	0,0152	0,9502	344,8471	0,5335	0,0154
0,8244	346,9560	0,5367	0,0155	0,9599	347,6443	0,5378	0,0155
0,8494	353,2172	0,5464	0,0158	0,9699	350,7488	0,5426	0,0157
0,8743	359,7020	0,5565	0,0161	0,9753	352,3352	0,5451	0,0157
0,8990	366,4821	0,5669	0,0164	0,9795	353,6225	0,5471	0,0158
0,9233	373,9341	0,5785	0,0167	0,9845	355,3157	0,5497	0,0159
0,9389	379,4554	0,5870	0,0169	0,9873	356,3379	0,5513	0,0159
0,9500	384,0613	0,5941	0,0171	0,9896	357,5162	0,5531	0,0160
0,9600	388,8752	0,6016	0,0174	0,9933	359,7400	0,5565	0,0161
0,9702	394,0291	0,6096	0,0176	0,9966	362,8059	0,5613	0,0162
0,9752	396,5463	0,6135	0,0177	0,9979	366,1773	0,5665	0,0163
0,9795	398,8701	0,6171	0,0178	0,9888	358,2283	0,5542	0,0160
0,9849	401,9501	0,6218	0,0179	0,9684	353,0261	0,5461	0,0158
0,9872	403,2896	0,6239	0,0180	0,9389	348,3233	0,5389	0,0156
0,9896	404,7337	0,6261	0,0181	0,9257	346,4368	0,5359	0,0155
0,9932	407,3798	0,6302	0,0182	0,8996	343,0688	0,5307	0,0153
0,9968	410,7794	0,6355	0,0183	0,8902	341,9754	0,5290	0,0153
0,9974	413,4909	0,6397	0,0185	0,8747	340,2739	0,5264	0,0152
0,9860	405,1311	0,6267	0,0181	0,8499	337,6181	0,5223	0,0151
0,9663	397,6500	0,6152	0,0178	0,8246	334,9019	0,5181	0,0150
0,9444	390,7262	0,6045	0,0174	0,7997	332,0647	0,5137	0,0148
0,9420	390,0917	0,6035	0,0174	0,7743	329,0313	0,5090	0,0147
0,9218	384,5543	0,5949	0,0172	0,7505	325,9703	0,5043	0,0146
0,8985	378,9488	0,5862	0,0169	0,7253	322,4831	0,4989	0,0144
0,8911	377,3346	0,5837	0,0168	0,7001	318,7647	0,4931	0,0142
0,8754	374,0350	0,5786	0,0167	0,6752	314,8827	0,4871	0,0141
0,8506	368,8991	0,5707	0,0165	0,6501	310,8330	0,4809	0,0139
0,8248	363,7059	0,5627	0,0162	0,6252	306,7023	0,4745	0,0137

LSM 1				LSM 2			
P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}} \text{ (cm}^3\text{g}^{-1}\text{)}$	$V_{\text{liq adsorvido}} \text{ (cm}^3\text{g}^{-1}\text{)}$	$n_{\text{gás adsorvido}} \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$	P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}} \text{ (cm}^3\text{g}^{-1}\text{)}$	$V_{\text{liq adsorvido}} \text{ (cm}^3\text{g}^{-1}\text{)}$	$n_{\text{gás adsorvido}} \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,8002	358,7060	0,5549	0,0160	0,6002	302,5207	0,4680	0,0135
0,7751	353,4513	0,5468	0,0158	0,5752	298,3319	0,4615	0,0133
0,7497	348,1022	0,5385	0,0155	0,5501	294,1937	0,4551	0,0131
0,7248	342,7923	0,5303	0,0153	0,5252	290,2006	0,4489	0,0130
0,6999	337,4864	0,5221	0,0151	0,5008	286,2003	0,4428	0,0128
0,6750	332,1880	0,5139	0,0148	0,4800	280,7479	0,4343	0,0125
0,6498	326,8589	0,5057	0,0146	0,4536	271,7732	0,4204	0,0121
0,6247	321,6595	0,4976	0,0144	0,4122	263,4622	0,4076	0,0118
0,5997	316,5933	0,4898	0,0141	0,3787	258,9156	0,4005	0,0116
0,5748	311,6339	0,4821	0,0139	0,3496	255,4199	0,3951	0,0114
0,5495	306,7452	0,4745	0,0137	0,3265	252,6757	0,3909	0,0113
0,5247	302,1065	0,4674	0,0135	0,3007	249,5400	0,3860	0,0111
0,4999	297,4968	0,4602	0,0133				
0,4787	291,5779	0,4511	0,0130				
0,4501	282,5700	0,4371	0,0126				
0,4174	275,6628	0,4265	0,0123				
0,4058	273,7564	0,4235	0,0122				
0,3773	269,5249	0,4170	0,0120				
0,3506	265,8979	0,4113	0,0119				
0,3259	262,5748	0,4062	0,0117				
0,3005	259,1048	0,4008	0,0116				

Tabela 7.2: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de azoto a 77K para as amostras BKK e Q

BKK				Q			
P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{liq adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g^{-1})	P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{liq adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g^{-1})
1,11E-06	7,5829	0,0117	0,0003	9,63E-07	5,0676	0,0078	0,0002
1,34E-06	15,1667	0,0235	0,0007	1,16E-06	10,1351	0,0157	0,0005
1,53E-06	22,7496	0,0352	0,0010	1,39E-06	15,2025	0,0235	0,0007
1,72E-06	30,3330	0,0469	0,0014	1,77E-06	20,2699	0,0314	0,0009
1,84E-06	37,9162	0,0587	0,0017	1,92E-06	25,3365	0,0392	0,0011
1,87E-06	45,5012	0,0704	0,0020	2,24E-06	30,4034	0,0470	0,0014
2,08E-06	53,0848	0,0821	0,0024	2,67E-06	35,4712	0,0549	0,0016
2,36E-06	60,6682	0,0939	0,0027	3,23E-06	40,5385	0,0627	0,0018
3,08E-06	68,2522	0,1056	0,0030	4,21E-06	45,6059	0,0706	0,0020
4,33E-06	75,8355	0,1173	0,0034	5,51E-06	50,6729	0,0784	0,0023
6,26E-06	83,4189	0,1290	0,0037	7,39E-06	55,7401	0,0862	0,0025
9,12E-06	91,0012	0,1408	0,0041	9,70E-06	60,8069	0,0941	0,0027
1,31E-05	98,5843	0,1525	0,0044	1,28E-05	65,8745	0,1019	0,0029
1,85E-05	106,1669	0,1642	0,0047	1,66E-05	70,9414	0,1097	0,0032
2,64E-05	113,7500	0,1760	0,0051	2,12E-05	76,0081	0,1176	0,0034
3,77E-05	121,3323	0,1877	0,0054	2,67E-05	81,0746	0,1254	0,0036
5,45E-05	128,9136	0,1994	0,0058	3,36E-05	86,1408	0,1333	0,0038
7,89E-05	136,4913	0,2112	0,0061	4,16E-05	91,2072	0,1411	0,0041
1,15E-04	144,0405	0,2228	0,0064	5,10E-05	96,2736	0,1489	0,0043
1,70E-04	151,6189	0,2346	0,0068	6,24E-05	101,3394	0,1568	0,0045
2,56E-04	159,1951	0,2463	0,0071	7,58E-05	106,4048	0,1646	0,0048
3,92E-04	166,7653	0,2580	0,0074	9,20E-05	111,4698	0,1724	0,0050
6,10E-04	174,3254	0,2697	0,0078	1,12E-04	116,5346	0,1803	0,0052
9,71E-04	181,8696	0,2814	0,0081	1,36E-04	121,5988	0,1881	0,0054
1,55E-03	189,3862	0,2930	0,0085	1,66E-04	126,6623	0,1959	0,0057
2,49E-03	196,8701	0,3046	0,0088	2,02E-04	131,7247	0,2038	0,0059
3,98E-03	204,2938	0,3160	0,0091	2,48E-04	136,7859	0,2116	0,0061
4,04E-03	204,5511	0,3164	0,0091	3,05E-04	141,8462	0,2194	0,0063
5,57E-03	209,8254	0,3246	0,0094	3,78E-04	146,9046	0,2273	0,0066
7,77E-03	215,4190	0,3333	0,0096	4,71E-04	151,9612	0,2351	0,0068
9,42E-03	218,7874	0,3385	0,0098	5,92E-04	157,0150	0,2429	0,0070
0,0119	223,0586	0,3451	0,0100	7,48E-04	162,0623	0,2507	0,0072
0,0136	225,5143	0,3489	0,0101	9,53E-04	167,1118	0,2585	0,0075
0,0159	228,3872	0,3533	0,0102	1,22E-03	172,1542	0,2663	0,0077
0,0184	231,3549	0,3579	0,0103	1,58E-03	177,1875	0,2741	0,0079
0,0256	238,0531	0,3683	0,0106	2,05E-03	182,2111	0,2819	0,0081
0,0262	238,5284	0,3690	0,0106	2,66E-03	187,2342	0,2897	0,0084
0,0298	241,1837	0,3731	0,0108	3,46E-03	192,2393	0,2974	0,0086
0,0370	245,8657	0,3804	0,0110	3,69E-03	193,4915	0,2993	0,0086
0,0494	252,0182	0,3899	0,0113	5,45E-03	201,1673	0,3112	0,0090
0,0590	255,8210	0,3958	0,0114	7,37E-03	207,2374	0,3206	0,0093
0,0688	259,0807	0,4008	0,0116	9,25E-03	212,0082	0,3280	0,0095
0,0812	262,5302	0,4061	0,0117	0,0120	217,7659	0,3369	0,0097
0,0916	264,9517	0,4099	0,0118	0,0142	221,5989	0,3428	0,0099
0,1024	267,1711	0,4133	0,0119	0,0169	225,7115	0,3492	0,0101
0,1243	270,9619	0,4192	0,0121	0,0185	228,0218	0,3527	0,0102

BKK				Q			
P/P ⁰	V _{gás adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	V _{liq adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	n _{gás adsorvido} (mol g ⁻¹)	P/P ⁰	V _{gás adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	V _{liq adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	n _{gás adsorvido} (mol g ⁻¹)
0,1564	275,4209	0,4261	0,0123	0,0238	234,4663	0,3627	0,0105
0,1900	279,2814	0,4320	0,0125	0,0260	237,0021	0,3666	0,0106
0,2161	281,9850	0,4362	0,0126	0,0287	239,7315	0,3709	0,0107
0,2426	284,5165	0,4401	0,0127	0,0383	248,2965	0,3841	0,0111
0,2623	286,3327	0,4430	0,0128	0,0461	254,1539	0,3932	0,0113
0,2851	288,3245	0,4460	0,0129	0,0558	260,6527	0,4032	0,0116
0,3066	290,1790	0,4489	0,0130	0,0642	265,6189	0,4109	0,0119
0,3307	292,1781	0,4520	0,0130	0,0778	272,7104	0,4219	0,0122
0,3555	294,1935	0,4551	0,0131	0,0904	278,4940	0,4308	0,0124
0,3750	295,7481	0,4575	0,0132	0,1006	282,7851	0,4375	0,0126
0,4000	297,7261	0,4606	0,0133	0,1247	291,5551	0,4510	0,0130
0,4255	299,6731	0,4636	0,0134	0,1561	301,0270	0,4657	0,0134
0,4501	301,5425	0,4665	0,0135	0,1848	308,2987	0,4769	0,0138
0,4754	303,4267	0,4694	0,0135	0,2138	314,6150	0,4867	0,0140
0,5001	305,2664	0,4722	0,0136	0,2423	320,0794	0,4952	0,0143
0,5253	307,1288	0,4751	0,0137	0,2699	324,7700	0,5024	0,0145
0,5503	308,9651	0,4780	0,0138	0,2959	328,7777	0,5086	0,0147
0,5752	310,7952	0,4808	0,0139	0,3213	332,3981	0,5142	0,0148
0,6003	312,6606	0,4837	0,0140	0,3442	335,4009	0,5189	0,0150
0,6252	314,5220	0,4866	0,0140	0,3493	336,0680	0,5199	0,0150
0,6501	316,4264	0,4895	0,0141	0,3757	339,2639	0,5248	0,0151
0,6751	318,3819	0,4925	0,0142	0,4003	342,0593	0,5292	0,0153
0,7001	320,4006	0,4957	0,0143	0,4253	344,6797	0,5332	0,0154
0,7250	322,5044	0,4989	0,0144	0,4499	347,1494	0,5370	0,0155
0,7500	324,7278	0,5024	0,0145	0,4753	349,5807	0,5408	0,0156
0,7750	327,0984	0,5060	0,0146	0,5002	351,8698	0,5443	0,0157
0,7998	329,6624	0,5100	0,0147	0,5252	354,1126	0,5478	0,0158
0,8245	332,5559	0,5145	0,0148	0,5504	356,3113	0,5512	0,0159
0,8501	335,9337	0,5197	0,0150	0,5752	358,4486	0,5545	0,0160
0,8744	339,7422	0,5256	0,0152	0,6004	360,5927	0,5578	0,0161
0,8989	344,5999	0,5331	0,0154	0,6251	362,6873	0,5611	0,0162
0,9225	351,3013	0,5435	0,0157	0,6501	364,8316	0,5644	0,0163
0,9385	358,4473	0,5545	0,0160	0,6753	367,0079	0,5678	0,0164
0,9495	365,9928	0,5662	0,0163	0,6999	369,2299	0,5712	0,0165
0,9586	375,5754	0,5810	0,0168	0,7252	371,6356	0,5749	0,0166
0,9660	387,5400	0,5995	0,0173	0,7504	374,1069	0,5787	0,0167
0,9713	399,6945	0,6183	0,0178	0,7753	376,6415	0,5827	0,0168
0,9748	410,4891	0,6350	0,0183	0,8001	379,3063	0,5868	0,0169
0,9779	421,9471	0,6528	0,0188	0,8252	382,1495	0,5912	0,0171
0,9807	433,5534	0,6707	0,0194	0,8504	385,1330	0,5958	0,0172
0,9838	444,8967	0,6883	0,0199	0,8752	388,2139	0,6006	0,0173
0,9870	455,7666	0,7051	0,0203	0,8997	391,6126	0,6058	0,0175
0,9905	465,9024	0,7208	0,0208	0,9249	395,5911	0,6120	0,0177
0,9963	474,7290	0,7344	0,0212	0,9402	398,4586	0,6164	0,0178
0,9883	468,4207	0,7246	0,0209	0,9506	400,7167	0,6199	0,0179
0,9831	460,9824	0,7131	0,0206	0,9599	403,1334	0,6236	0,0180

BKK				Q			
P/P ⁰	V _{gás adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	V _{liq adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	n _{gás adsorvido} (mol g ⁻¹)	P/P ⁰	V _{gás adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	V _{liq adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	n _{gás adsorvido} (mol g ⁻¹)
0,9682	427,6135	0,6615	0,0191	0,9804	411,0693	0,6359	0,0184
0,9619	411,3600	0,6364	0,0184	0,9847	413,7251	0,6400	0,0185
0,9524	393,7086	0,6091	0,0176	0,9879	415,9818	0,6435	0,0186
0,9333	373,8450	0,5783	0,0167	0,9900	417,7367	0,6462	0,0186
0,9131	363,8457	0,5629	0,0162	0,9936	421,3942	0,6519	0,0188
0,8893	356,2004	0,5510	0,0159	0,9983	425,8382	0,6588	0,0190
0,8815	354,3459	0,5482	0,0158	0,9963	426,6052	0,6600	0,0190
0,8533	348,8664	0,5397	0,0156	0,9873	421,6687	0,6523	0,0188
0,8250	344,7436	0,5333	0,0154	0,9777	416,4594	0,6443	0,0186
0,8025	341,9864	0,5291	0,0153	0,9655	411,8422	0,6371	0,0184
0,7760	339,1446	0,5247	0,0151	0,9510	407,7664	0,6308	0,0182
0,7506	336,7442	0,5209	0,0150	0,9464	406,9136	0,6295	0,0182
0,7257	334,5889	0,5176	0,0149	0,9361	404,7702	0,6262	0,0181
0,7005	332,5735	0,5145	0,0148	0,9154	401,0634	0,6204	0,0179
0,6755	330,7181	0,5116	0,0148	0,8916	397,6676	0,6152	0,0178
0,6507	328,9653	0,5089	0,0147	0,8839	396,6555	0,6136	0,0177
0,6256	327,2710	0,5063	0,0146	0,8661	393,7856	0,6092	0,0176
0,6005	325,6788	0,5038	0,0145	0,8347	390,1677	0,6036	0,0174
0,5758	324,1160	0,5014	0,0145	0,8061	386,9910	0,5987	0,0173
0,5505	322,5528	0,4990	0,0144	0,8005	386,3417	0,5977	0,0172
0,5258	321,0183	0,4966	0,0143	0,7729	383,5656	0,5934	0,0171
0,5030	318,9087	0,4934	0,0142	0,7509	381,5354	0,5902	0,0170
0,4825	314,1056	0,4859	0,0140	0,7253	379,2357	0,5867	0,0169
0,4513	306,8015	0,4746	0,0137	0,6998	377,0228	0,5833	0,0168
0,4179	302,3974	0,4678	0,0135	0,6747	374,9289	0,5800	0,0167
0,3807	298,8566	0,4623	0,0133	0,6497	372,9179	0,5769	0,0166
0,3499	296,3938	0,4585	0,0132	0,6249	370,9623	0,5739	0,0166
0,3267	294,5737	0,4557	0,0132	0,5996	369,0512	0,5709	0,0165
0,3008	292,4643	0,4524	0,0131	0,5749	367,1984	0,5681	0,0164
				0,5496	365,3136	0,5651	0,0163
				0,5250	363,4606	0,5623	0,0162
				0,5025	361,2301	0,5588	0,0161
				0,4802	357,1525	0,5525	0,0159
				0,4523	350,7890	0,5427	0,0157
				0,4207	345,5206	0,5345	0,0154
				0,4054	343,3983	0,5312	0,0153
				0,3771	339,9520	0,5259	0,0152
				0,3524	336,9678	0,5213	0,0150
				0,3266	333,6445	0,5161	0,0149
				0,3012	330,0937	0,5107	0,0147

Tabela 7.3: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de azoto a 77K para as amostras FY5 e BKTi

FY 5				BKTi			
P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ (cm^3g^{-1})	$V_{\text{liq adsorvido}}$ (cm^3g^{-1})	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g^{-1})	P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ (cm^3g^{-1})	$V_{\text{liq adsorvido}}$ (cm^3g^{-1})	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g^{-1})
4,33E-07	5,2620	0,0081	0,0002	1,73E-04	24,8630	0,0385	0,0011
4,57E-07	10,5234	0,0163	0,0005	1,95E-04	49,7438	0,0770	0,0022
4,72E-07	15,7852	0,0244	0,0007	2,23E-04	79,3713	0,1228	0,0035
4,82E-07	21,0468	0,0326	0,0009	2,73E-04	108,9338	0,1685	0,0049
4,92E-07	26,3083	0,0407	0,0012	4,85E-04	138,2806	0,2139	0,0062
5,11E-07	31,5697	0,0488	0,0014	5,52E-04	142,8497	0,2210	0,0064
5,56E-07	36,8313	0,0570	0,0016	6,41E-04	147,4584	0,2281	0,0066
6,15E-07	42,0927	0,0651	0,0019	7,81E-04	152,1820	0,2354	0,0068
6,86E-07	47,3541	0,0733	0,0021	9,09E-04	155,5114	0,2406	0,0069
8,02E-07	52,6154	0,0814	0,0023	1,15E-03	160,2508	0,2479	0,0072
9,88E-07	57,8771	0,0895	0,0026	1,48E-03	164,9759	0,2552	0,0074
1,27E-06	63,1384	0,0977	0,0028	1,88E-03	169,1576	0,2617	0,0076
1,68E-06	68,4005	0,1058	0,0031	2,48E-03	173,9740	0,2691	0,0078
2,30E-06	73,6623	0,1140	0,0033	2,87E-03	176,3987	0,2729	0,0079
3,20E-06	78,9237	0,1221	0,0035	3,81E-03	181,1667	0,2803	0,0081
4,46E-06	84,1836	0,1302	0,0038	4,92E-03	185,4365	0,2869	0,0083
6,22E-06	89,4440	0,1384	0,0040	5,75E-03	188,1013	0,2910	0,0084
8,76E-06	94,7058	0,1465	0,0042	6,88E-03	191,1715	0,2957	0,0085
1,24E-05	99,9665	0,1546	0,0045	7,86E-03	193,5170	0,2994	0,0086
1,75E-05	105,2275	0,1628	0,0047	8,89E-03	195,6825	0,3027	0,0087
2,50E-05	110,4878	0,1709	0,0049	9,87E-03	197,5932	0,3057	0,0088
3,62E-05	115,7476	0,1791	0,0052	1,29E-02	202,5733	0,3134	0,0090
5,38E-05	121,0069	0,1872	0,0054	1,46E-02	204,9163	0,3170	0,0091
8,21E-05	126,2641	0,1953	0,0056	1,85E-02	209,6286	0,3243	0,0094
1,29E-04	131,5193	0,2035	0,0059	2,32E-02	214,3252	0,3316	0,0096
2,09E-04	136,7712	0,2116	0,0061	2,89E-02	219,0741	0,3389	0,0098
3,50E-04	142,0168	0,2197	0,0063	3,68E-02	224,5965	0,3475	0,0100
6,00E-04	147,2510	0,2278	0,0066	4,52E-02	229,3770	0,3548	0,0102
1,05E-03	152,4801	0,2359	0,0068	5,73E-02	235,0121	0,3636	0,0105
1,85E-03	157,6734	0,2439	0,0070	7,14E-02	240,2718	0,3717	0,0107
3,22E-03	162,8007	0,2519	0,0073	8,95E-02	245,6567	0,3800	0,0110
3,29E-03	163,0088	0,2522	0,0073	0,1006	248,4102	0,3843	0,0111
3,97E-03	164,7771	0,2549	0,0074	0,1181	252,1617	0,3901	0,0113
6,20E-03	169,1183	0,2616	0,0075	0,1414	256,3862	0,3966	0,0114
8,06E-03	171,9603	0,2660	0,0077	0,1672	260,3483	0,4028	0,0116
9,30E-03	173,7471	0,2688	0,0078	0,1934	263,8748	0,4082	0,0118
0,0116	175,7960	0,2720	0,0078	0,2192	267,0593	0,4131	0,0119
0,0143	177,7497	0,2750	0,0079	0,2447	269,9848	0,4177	0,0121
0,0176	179,6113	0,2779	0,0080	0,2698	272,7558	0,4220	0,0122
0,0197	180,6895	0,2795	0,0081	0,2947	275,3964	0,4260	0,0123
0,0257	183,1014	0,2833	0,0082	0,3193	277,9202	0,4299	0,0124
0,0265	183,4081	0,2837	0,0082	0,3435	280,3540	0,4337	0,0125
0,0309	184,7528	0,2858	0,0082	0,3736	283,3301	0,4383	0,0126
0,0396	186,8817	0,2891	0,0083	0,3987	285,8012	0,4421	0,0128
0,0502	188,8421	0,2921	0,0084	0,4239	288,2054	0,4459	0,0129
0,0619	190,4946	0,2947	0,0085	0,4485	290,5603	0,4495	0,0130

FY5				BKTi			
P/P ⁰	V _{gás adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	V _{liq adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	n _{gás adsorvido} (mol g ⁻¹)	P/P ⁰	V _{gás adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	V _{liq adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	n _{gás adsorvido} (mol g ⁻¹)
0,0715	191,5838	0,2964	0,0086	0,4737	292,9371	0,4532	0,0131
0,0825	192,6079	0,2980	0,0086	0,4985	295,2978	0,4568	0,0132
0,0933	193,4704	0,2993	0,0086	0,5237	297,6802	0,4605	0,0133
0,1041	194,2172	0,3005	0,0087	0,5485	300,0451	0,4642	0,0134
0,1257	195,4189	0,3023	0,0087	0,5735	302,4432	0,4679	0,0135
0,1530	196,6608	0,3042	0,0088	0,5985	304,8545	0,4716	0,0136
0,1797	197,6322	0,3057	0,0088	0,6234	307,3024	0,4754	0,0137
0,2055	198,4176	0,3070	0,0089	0,6485	309,8123	0,4793	0,0138
0,2294	199,0417	0,3079	0,0089	0,6734	312,3784	0,4832	0,0139
0,2533	199,6073	0,3088	0,0089	0,6984	315,0575	0,4874	0,0141
0,2775	200,1024	0,3096	0,0089	0,7234	317,8572	0,4917	0,0142
0,3022	200,5628	0,3103	0,0090	0,7482	320,8317	0,4963	0,0143
0,3268	200,9923	0,3109	0,0090	0,7733	324,0503	0,5013	0,0145
0,3504	201,3603	0,3115	0,0090	0,7982	327,4984	0,5066	0,0146
0,3752	201,7372	0,3121	0,0090	0,8229	331,3484	0,5126	0,0148
0,4005	202,0790	0,3126	0,0090	0,8480	335,7467	0,5194	0,0150
0,4252	202,3802	0,3131	0,0090	0,8706	340,3813	0,5266	0,0152
0,4501	202,7046	0,3136	0,0090	0,8898	344,8952	0,5336	0,0154
0,4756	202,9938	0,3140	0,0091	0,9087	350,3201	0,5419	0,0156
0,5004	203,2638	0,3144	0,0091	0,9252	356,5153	0,5515	0,0159
0,5254	203,5290	0,3149	0,0091	0,9351	360,7056	0,5580	0,0161
0,5504	203,7913	0,3153	0,0091	0,9457	366,8872	0,5676	0,0164
0,5757	204,0344	0,3156	0,0091	0,9520	370,9917	0,5739	0,0166
0,6003	204,2834	0,3160	0,0091	0,9573	375,3836	0,5807	0,0168
0,6257	204,5288	0,3164	0,0091	0,9638	381,4412	0,5901	0,0170
0,6505	204,7554	0,3168	0,0091	0,9676	386,3290	0,5977	0,0172
0,6755	204,9861	0,3171	0,0092	0,9716	392,7187	0,6075	0,0175
0,7006	205,2286	0,3175	0,0092	0,9744	398,5125	0,6165	0,0178
0,7258	205,4593	0,3178	0,0092	0,9769	403,6084	0,6244	0,0180
0,7506	205,7151	0,3182	0,0092	0,9792	407,6302	0,6306	0,0182
0,7758	205,9911	0,3187	0,0092	0,9813	413,1395	0,6391	0,0184
0,8005	206,2759	0,3191	0,0092	0,9830	418,0399	0,6467	0,0187
0,8254	206,5515	0,3195	0,0092	0,9847	421,9053	0,6527	0,0188
0,8502	206,8316	0,3200	0,0092	0,9752	414,3386	0,6410	0,0185
0,8753	207,1156	0,3204	0,0092	0,9670	403,0276	0,6235	0,0180
0,9000	207,4263	0,3209	0,0093	0,9578	390,9643	0,6048	0,0175
0,9252	207,7742	0,3214	0,0093	0,9499	382,0470	0,5910	0,0171
0,9400	208,0303	0,3218	0,0093	0,9405	374,0567	0,5787	0,0167
0,9502	208,2455	0,3222	0,0093	0,9304	367,2849	0,5682	0,0164
0,9601	208,4939	0,3225	0,0093	0,9020	354,8014	0,5489	0,0158
0,9698	208,8372	0,3231	0,0093	0,8805	348,6358	0,5393	0,0156
0,9751	209,0967	0,3235	0,0093	0,8571	343,2437	0,5310	0,0153
0,9800	209,3936	0,3239	0,0093	0,8383	339,6222	0,5254	0,0152
0,9845	209,8168	0,3246	0,0094	0,8103	334,9777	0,5182	0,0150
0,9877	210,2330	0,3252	0,0094	0,7779	330,3986	0,5111	0,0147
0,9901	210,6503	0,3259	0,0094	0,7526	327,2344	0,5062	0,0146

FY5				BKTi			
P/P ⁰	V _{gás adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	V _{liq adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	n _{gás adsorvido} (mol g ⁻¹)	P/P ⁰	V _{gás adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	V _{liq adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	n _{gás adsorvido} (mol g ⁻¹)
0,9976	215,3228	0,3331	0,0096	0,7273	324,3312	0,5017	0,0145
0,9805	210,6906	0,3259	0,0094	0,7020	321,6489	0,4976	0,0144
0,9468	209,5956	0,3242	0,0094	0,6768	319,1246	0,4937	0,0142
0,9043	209,0158	0,3233	0,0093	0,6517	316,7347	0,4900	0,0141
0,8631	208,6980	0,3229	0,0093	0,6266	314,4765	0,4865	0,0140
0,8130	208,3859	0,3224	0,0093	0,6017	312,2709	0,4831	0,0139
0,8003	208,3420	0,3223	0,0093	0,5549	308,2679	0,4769	0,0138
0,7755	208,2236	0,3221	0,0093	0,5037	303,7359	0,4699	0,0136
0,7501	208,0959	0,3219	0,0093	0,4659	294,9045	0,4562	0,0132
0,7252	207,9754	0,3217	0,0093	0,4491	291,8433	0,4515	0,0130
0,7003	207,8560	0,3216	0,0093	0,4275	288,6725	0,4466	0,0129
0,6752	207,7355	0,3214	0,0093	0,4026	285,6442	0,4419	0,0128
0,6502	207,5938	0,3211	0,0093	0,3599	281,2974	0,4352	0,0126
0,6250	207,4567	0,3209	0,0093	0,3045	275,8395	0,4267	0,0123
0,6002	207,3098	0,3207	0,0093	0,2555	270,7393	0,4188	0,0121
0,5750	207,1642	0,3205	0,0092	0,2116	265,8192	0,4112	0,0119
0,5502	207,0067	0,3202	0,0092				
0,5252	206,8494	0,3200	0,0092				
0,5022	206,2447	0,3191	0,0092				
0,4754	205,2665	0,3175	0,0092				
0,4498	204,1653	0,3158	0,0091				
0,4221	203,6343	0,3150	0,0091				
0,3652	202,8498	0,3138	0,0091				
0,3148	202,1191	0,3127	0,0090				
0,3004	201,8864	0,3123	0,0090				

Tabela 7.4: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de azoto a 77K para as amostras QT*i* e FY5Ti

QT <i>i</i>				FY5Ti			
P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ (cm ³ g ⁻¹)	$V_{\text{liq adsorvido}}$ (cm ³ g ⁻¹)	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g ⁻¹)	P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ (cm ³ g ⁻¹)	$V_{\text{liq adsorvido}}$ (cm ³ g ⁻¹)	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g ⁻¹)
2,99E-04	24,8378	0,0384	0,0011	2,46E-04	24,8464	0,0384	0,0011
3,22E-04	49,7265	0,0769	0,0022	2,63E-04	49,7434	0,0770	0,0022
3,55E-04	79,4374	0,1229	0,0035	2,80E-04	79,4356	0,1229	0,0035
4,65E-04	109,0118	0,1686	0,0049	3,58E-04	108,8528	0,1684	0,0049
4,99E-04	113,8256	0,1761	0,0051	1,23E-03	132,7853	0,2054	0,0059
5,48E-04	118,5359	0,1834	0,0053	1,80E-03	137,3314	0,2125	0,0061
6,09E-04	123,2312	0,1906	0,0055	1,83E-03	137,5569	0,2128	0,0061
6,87E-04	128,0425	0,1981	0,0057	2,97E-03	142,2208	0,2200	0,0063
7,86E-04	132,6502	0,2052	0,0059	3,68E-03	144,4287	0,2234	0,0064
9,08E-04	137,2971	0,2124	0,0061	4,83E-03	147,1257	0,2276	0,0066
1,09E-03	141,9362	0,2196	0,0063	5,91E-03	148,9327	0,2304	0,0066
1,32E-03	146,6274	0,2268	0,0065	6,66E-03	149,9967	0,2320	0,0067
1,64E-03	151,3062	0,2341	0,0068	7,79E-03	151,4650	0,2343	0,0068
1,92E-03	154,5476	0,2391	0,0069	9,09E-03	152,8113	0,2364	0,0068
2,43E-03	159,2144	0,2463	0,0071	9,76E-03	153,4867	0,2374	0,0069
2,90E-03	162,5636	0,2515	0,0073	1,54E-02	157,5465	0,2437	0,0070
3,76E-03	167,2638	0,2588	0,0075	1,89E-02	159,3115	0,2465	0,0071
4,78E-03	171,6268	0,2655	0,0077	2,37E-02	161,3266	0,2496	0,0072
5,86E-03	175,3167	0,2712	0,0078	2,96E-02	163,2057	0,2525	0,0073
6,75E-03	177,9877	0,2753	0,0079	4,56E-02	166,8492	0,2581	0,0074
7,93E-03	180,9413	0,2799	0,0081	7,47E-02	170,5157	0,2638	0,0076
8,79E-03	182,8629	0,2829	0,0082	0,1075	173,0436	0,2677	0,0077
9,85E-03	185,0828	0,2863	0,0083	0,1285	174,2779	0,2696	0,0078
1,27E-02	190,0673	0,2940	0,0085	0,1574	175,6692	0,2718	0,0078
1,47E-02	193,0577	0,2987	0,0086	0,1791	176,5650	0,2731	0,0079
1,85E-02	197,8790	0,3061	0,0088	0,2040	177,4723	0,2745	0,0079
2,29E-02	202,6339	0,3135	0,0090	0,2240	178,1430	0,2756	0,0080
2,80E-02	207,4331	0,3209	0,0093	0,2436	178,7466	0,2765	0,0080
3,50E-02	213,0777	0,3296	0,0095	0,2708	179,5094	0,2777	0,0080
4,33E-02	218,7184	0,3384	0,0098	0,2957	180,1680	0,2787	0,0080
4,92E-02	222,2553	0,3438	0,0099	0,3192	180,7333	0,2796	0,0081
6,02E-02	228,0893	0,3529	0,0102	0,3488	181,3928	0,2806	0,0081
7,08E-02	232,9911	0,3604	0,0104	0,3738	181,9304	0,2814	0,0081
8,54E-02	238,8455	0,3695	0,0107	0,3988	182,4401	0,2822	0,0081
9,85E-02	243,4502	0,3766	0,0109	0,4237	182,9189	0,2830	0,0082
0,1127	247,8721	0,3835	0,0111	0,4486	183,3809	0,2837	0,0082
0,1328	253,3559	0,3919	0,0113	0,4736	183,8213	0,2844	0,0082
0,1482	257,0678	0,3977	0,0115	0,4984	184,2506	0,2850	0,0082
0,1639	260,6599	0,4032	0,0116	0,5234	184,6691	0,2857	0,0082
0,1873	265,2163	0,4103	0,0118	0,5483	185,0733	0,2863	0,0083
0,2139	269,7519	0,4173	0,0120	0,5731	185,4727	0,2869	0,0083
0,2380	273,4151	0,4230	0,0122	0,5981	185,8680	0,2875	0,0083
0,2630	276,7956	0,4282	0,0124	0,6229	186,2514	0,2881	0,0083
0,2883	279,9275	0,4330	0,0125	0,6478	186,6338	0,2887	0,0083
0,3139	282,8104	0,4375	0,0126	0,6727	187,0195	0,2893	0,0083
0,3391	285,4215	0,4415	0,0127	0,6975	187,4033	0,2899	0,0084

QTi				FY5Ti			
P/P ⁰	V _{gás adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	V _{liq adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	n _{gás adsorvido} (mol g ⁻¹)	P/P ⁰	V _{gás adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	V _{liq adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	n _{gás adsorvido} (mol g ⁻¹)
0,3732	288,6926	0,4466	0,0129	0,7225	187,7718	0,2905	0,0084
0,3986	290,9131	0,4500	0,0130	0,7484	188,1847	0,2911	0,0084
0,4234	292,9911	0,4533	0,0131	0,7736	188,5864	0,2917	0,0084
0,4489	294,9790	0,4563	0,0132	0,7984	188,9824	0,2924	0,0084
0,4736	296,8237	0,4592	0,0133	0,8233	189,3902	0,2930	0,0085
0,4986	298,6263	0,4620	0,0133	0,8481	189,8163	0,2936	0,0085
0,5235	300,3492	0,4646	0,0134	0,8730	190,2803	0,2944	0,0085
0,5484	302,0329	0,4672	0,0135	0,8978	190,8018	0,2952	0,0085
0,5733	303,7136	0,4698	0,0136	0,9180	191,2970	0,2959	0,0085
0,5983	305,3683	0,4724	0,0136	0,9377	191,9041	0,2969	0,0086
0,6231	307,0053	0,4749	0,0137	0,9569	192,8337	0,2983	0,0086
0,6480	308,6517	0,4775	0,0138	0,9682	193,6631	0,2996	0,0086
0,6728	310,3327	0,4801	0,0139	0,9775	194,7666	0,3013	0,0087
0,6977	312,0569	0,4828	0,0139	0,9862	196,6345	0,3042	0,0088
0,7224	313,8543	0,4855	0,0140	0,9924	199,0343	0,3079	0,0089
0,7474	315,7351	0,4884	0,0141	0,9698	194,8976	0,3015	0,0087
0,7721	317,6952	0,4915	0,0142	0,9430	192,2485	0,2974	0,0086
0,7971	319,7278	0,4946	0,0143	0,9076	190,8050	0,2952	0,0085
0,8217	321,8448	0,4979	0,0144	0,8656	189,8567	0,2937	0,0085
0,8466	324,1205	0,5014	0,0145	0,8153	189,0377	0,2924	0,0084
0,8964	330,1214	0,5107	0,0147	0,7647	188,3401	0,2914	0,0084
0,9046	331,1021	0,5122	0,0148	0,7494	188,2386	0,2912	0,0084
0,9171	332,7302	0,5147	0,0149	0,6903	187,4613	0,2900	0,0084
0,9352	335,3865	0,5188	0,0150	0,6737	187,2316	0,2896	0,0084
0,9549	339,0942	0,5246	0,0151	0,6497	186,8996	0,2891	0,0083
0,9681	342,4329	0,5297	0,0153	0,6247	186,5898	0,2887	0,0083
0,9779	346,0072	0,5353	0,0154	0,6000	186,2678	0,2882	0,0083
0,9862	350,8450	0,5428	0,0157	0,5513	185,6705	0,2872	0,0083
0,9913	355,4000	0,5498	0,0159	0,5021	185,0215	0,2862	0,0083
0,9727	347,1169	0,5370	0,0155	0,4572	183,1404	0,2833	0,0082
0,9509	339,5199	0,5252	0,0152	0,4278	182,5121	0,2823	0,0081
0,9181	337,1255	0,5215	0,0151	0,3668	181,4321	0,2807	0,0081
0,8757	331,6346	0,5130	0,0148	0,3515	181,1424	0,2802	0,0081
0,8446	328,2394	0,5078	0,0147	0,3014	180,1824	0,2787	0,0080
0,8263	326,2968	0,5048	0,0146	0,2517	179,0953	0,2771	0,0080
0,8003	323,7774	0,5009	0,0145	0,2016	177,7854	0,2750	0,0079
0,7758	322,4814	0,4989	0,0144				
0,7504	320,2164	0,4954	0,0143				
0,7255	319,0796	0,4936	0,0142				
0,7003	316,9748	0,4904	0,0142				
0,6753	314,9370	0,4872	0,0141				
0,6501	312,9888	0,4842	0,0140				
0,6254	311,0873	0,4813	0,0139				
0,6012	309,2825	0,4785	0,0138				
0,5538	305,9424	0,4733	0,0137				
0,5033	302,2057	0,4675	0,0135				
0,4613	299,0554	0,4626	0,0134				
0,4302	294,7694	0,4560	0,0132				
0,4022	291,5663	0,4511	0,0130				
0,3531	286,6680	0,4435	0,0128				
0,3046	281,3365	0,4352	0,0126				
0,2469	273,8578	0,4237	0,0122				
0,1997	266,4021	0,4121	0,0119				

Tabela 7.5: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de azoto a 77K para a amostra QFeTi450

QFeTi 450			
P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{liq adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g^{-1})
3,84E-04	24,5018	0,0379	0,0011
4,12E-04	49,1162	0,0760	0,0022
4,73E-04	78,4605	0,1214	0,0035
4,84E-04	83,1288	0,1286	0,0037
5,01E-04	87,7015	0,1357	0,0039
5,12E-04	92,2884	0,1428	0,0041
5,34E-04	96,8520	0,1498	0,0043
5,56E-04	101,5547	0,1571	0,0045
6,01E-04	106,1065	0,1641	0,0047
6,68E-04	110,9415	0,1716	0,0050
7,57E-04	115,5457	0,1787	0,0052
8,79E-04	120,1308	0,1858	0,0054
9,63E-04	122,6329	0,1897	0,0055
1,16E-03	127,2691	0,1969	0,0057
1,48E-03	132,0327	0,2043	0,0059
1,82E-03	136,0799	0,2105	0,0061
2,36E-03	140,7255	0,2177	0,0063
2,83E-03	143,9509	0,2227	0,0064
3,76E-03	148,6650	0,2300	0,0066
4,78E-03	152,7719	0,2363	0,0068
5,89E-03	156,3050	0,2418	0,0070
6,84E-03	158,8951	0,2458	0,0071
7,92E-03	161,4927	0,2498	0,0072
8,96E-03	163,7024	0,2532	0,0073
9,96E-03	165,6341	0,2562	0,0074
1,30E-02	170,6409	0,2640	0,0076
1,47E-02	172,9925	0,2676	0,0077
1,86E-02	177,7880	0,2750	0,0079
2,32E-02	182,4906	0,2823	0,0081
2,86E-02	187,3113	0,2898	0,0084
3,62E-02	192,9901	0,2986	0,0086
4,46E-02	198,3327	0,3068	0,0089
4,92E-02	201,0307	0,3110	0,0090
6,03E-02	206,6589	0,3197	0,0092
7,09E-02	211,4263	0,3271	0,0094
8,59E-02	217,1919	0,3360	0,0097
9,94E-02	221,7417	0,3430	0,0099
0,1142	226,1270	0,3498	0,0101
0,1347	231,4241	0,3580	0,0103
0,1506	235,0182	0,3636	0,0105
0,1670	238,3918	0,3688	0,0106
0,1905	242,6531	0,3754	0,0108
0,2146	246,4823	0,3813	0,0110
0,2388	249,9303	0,3866	0,0112
0,2637	253,0959	0,3915	0,0113
0,2888	256,0263	0,3961	0,0114

QFeTi			
P/P ⁰	V _{gás adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	V _{liq adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	n _{gás adsorvido} (mol g ⁻¹)
0,3139	258,6761	0,4002	0,0115
0,3387	261,0990	0,4039	0,0117
0,3739	264,2110	0,4087	0,0118
0,3990	266,2796	0,4119	0,0119
0,4243	268,1688	0,4149	0,0120
0,4491	269,9523	0,4176	0,0121
0,4743	271,6976	0,4203	0,0121
0,4994	273,3342	0,4228	0,0122
0,5243	274,9086	0,4253	0,0123
0,5493	276,4560	0,4277	0,0123
0,5744	277,9798	0,4300	0,0124
0,5994	279,4880	0,4324	0,0125
0,6245	280,9605	0,4346	0,0125
0,6493	282,4639	0,4370	0,0126
0,6745	284,0114	0,4394	0,0127
0,6987	285,5287	0,4417	0,0127
0,7237	287,1502	0,4442	0,0128
0,7486	288,8631	0,4469	0,0129
0,7738	290,6551	0,4496	0,0130
0,7987	292,4615	0,4524	0,0131
0,8235	294,3715	0,4554	0,0131
0,8488	296,3929	0,4585	0,0132
0,8735	298,5646	0,4619	0,0133
0,8987	300,9523	0,4656	0,0134
0,9188	303,1179	0,4689	0,0135
0,9388	305,6305	0,4728	0,0136
0,9586	308,6815	0,4775	0,0138
0,9699	310,8297	0,4809	0,0139
0,9795	313,2962	0,4847	0,0140
0,9896	316,6751	0,4899	0,0141
0,9951	319,4978	0,4943	0,0143
0,9680	313,1316	0,4844	0,0140
0,9351	308,1107	0,4766	0,0138
0,8937	303,8081	0,4700	0,0136
0,8476	299,9930	0,4641	0,0134
0,8284	298,8231	0,4623	0,0133
0,8043	297,1746	0,4597	0,0133
0,7764	295,2123	0,4567	0,0132
0,7511	293,5526	0,4541	0,0131
0,7265	292,0096	0,4517	0,0130
0,7014	290,5046	0,4494	0,0130
0,6764	289,0396	0,4471	0,0129
0,6513	287,5976	0,4449	0,0128
0,6262	286,1973	0,4427	0,0128
0,6013	284,8163	0,4406	0,0127
0,5533	282,2892	0,4367	0,0126
0,5030	279,3996	0,4322	0,0125
0,4600	272,9579	0,4223	0,0122
0,4319	269,5579	0,4170	0,0120
0,4019	266,6055	0,4124	0,0119
0,3529	262,4468	0,4060	0,0117
0,3041	257,8259	0,3989	0,0115
0,2452	251,0350	0,3884	0,0112
0,2054	245,4009	0,3796	0,0110

Tabela 7.6: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de azoto a 77K para as amostras QFeTi 600 e C 1

QFeTi600				C 1			
P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ (cm^3g^{-1})	$V_{\text{liq adsorvido}}$ (cm^3g^{-1})	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g^{-1})	P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ (cm^3g^{-1})	$V_{\text{liq adsorvido}}$ (cm^3g^{-1})	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g^{-1})
6,35E-06	20,1791	0,0312	0,0009	6,15E-06	20,2244	0,0313	0,0009
8,20E-06	40,3886	0,0625	0,0018	4,92E-05	40,4401	0,0626	0,0018
1,02E-05	60,5991	0,0937	0,0027	6,14E-04	60,5554	0,0937	0,0027
1,84E-05	80,8085	0,1250	0,0036	9,92E-03	77,5518	0,1200	0,0035
5,32E-05	101,0107	0,1563	0,0045	3,86E-02	86,5325	0,1339	0,0039
2,62E-04	121,1730	0,1875	0,0054	5,39E-02	88,9829	0,1377	0,0040
2,44E-03	140,8920	0,2180	0,0063	9,97E-02	93,9472	0,1453	0,0042
1,77E-02	157,5772	0,2438	0,0070	0,1533	97,8580	0,1514	0,0044
6,18E-02	167,1653	0,2586	0,0075	0,2045	100,9797	0,1562	0,0045
0,1099	170,7401	0,2641	0,0076	0,2548	103,9231	0,1608	0,0046
0,1616	172,7248	0,2672	0,0077	0,3034	106,5882	0,1649	0,0048
0,2110	174,1162	0,2694	0,0078	0,3996	111,4944	0,1725	0,0050
0,2555	175,1594	0,2710	0,0078	0,4998	116,5019	0,1802	0,0052
0,3035	176,0501	0,2723	0,0079	0,6002	121,4675	0,1879	0,0054
0,4003	177,4017	0,2744	0,0079	0,7010	125,8730	0,1947	0,0056
0,4999	178,4876	0,2761	0,0080	0,8017	128,6728	0,1991	0,0057
0,5998	179,4563	0,2776	0,0080	0,8774	129,7965	0,2008	0,0058
0,6999	180,4517	0,2792	0,0081	0,9181	130,4101	0,2017	0,0058
0,7997	181,6687	0,2810	0,0081	0,9250	130,7137	0,2022	0,0058
0,8599	182,7114	0,2827	0,0082	0,9509	131,1926	0,2030	0,0059
0,9000	183,7995	0,2843	0,0082	0,9915	132,8018	0,2054	0,0059
0,9252	184,8918	0,2860	0,0083	0,8838	131,2001	0,2030	0,0059
0,9493	186,7048	0,2888	0,0083	0,7821	130,6317	0,2021	0,0058
0,9720	190,6464	0,2949	0,0085	0,6823	129,9245	0,2010	0,0058
0,9868	197,3133	0,3052	0,0088	0,6009	128,8312	0,1993	0,0058
0,8899	184,3478	0,2852	0,0082	0,5024	125,8699	0,1947	0,0056
0,7863	182,4554	0,2823	0,0081	0,3970	113,6404	0,1758	0,0051
0,6837	181,5250	0,2808	0,0081	0,2933	108,3682	0,1676	0,0048
0,5832	180,7743	0,2797	0,0081	0,1947	102,9309	0,1592	0,0046
0,5007	180,1352	0,2787	0,0080	0,1014	96,7591	0,1497	0,0043
0,4042	177,8619	0,2752	0,0079				
0,2973	176,3295	0,2728	0,0079				
0,2039	174,3334	0,2697	0,0078				
0,1020	170,7256	0,2641	0,0076				

Tabela 7.7: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de azoto a 77K para as amostras C 2 e C 3

C 2				C 3			
P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{liq adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g^{-1})	P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{liq adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g^{-1})
5,75E-06	20,2202	0,0313	0,0009	5,17E-06	20,2181	0,0313	0,0009
9,58E-06	40,4428	0,0626	0,0018	6,77E-06	40,4345	0,0626	0,0018
3,33E-05	60,6622	0,0938	0,0027	1,11E-05	60,6518	0,0938	0,0027
4,84E-04	80,7233	0,1249	0,0036	5,18E-05	80,8602	0,1251	0,0036
1,02E-02	97,3066	0,1505	0,0043	4,68E-04	100,9743	0,1562	0,0045
4,19E-02	104,6621	0,1619	0,0047	6,53E-03	119,6544	0,1851	0,0053
5,54E-02	106,1893	0,1643	0,0047	3,65E-02	131,8103	0,2039	0,0059
0,1030	109,8528	0,1699	0,0049	5,20E-02	134,4272	0,2080	0,0060
0,1550	112,2925	0,1737	0,0050	0,1040	139,7652	0,2162	0,0062
0,2058	114,3413	0,1769	0,0051	0,1573	143,2959	0,2217	0,0064
0,2533	116,1208	0,1796	0,0052	0,2100	146,2806	0,2263	0,0065
0,3026	117,7466	0,1822	0,0053	0,2569	148,6946	0,2300	0,0066
0,4004	120,4635	0,1864	0,0054	0,3053	150,9880	0,2336	0,0067
0,5000	122,9954	0,1903	0,0055	0,3995	154,9643	0,2397	0,0069
0,6001	125,4913	0,1941	0,0056	0,4989	159,0696	0,2461	0,0071
0,7001	128,0978	0,1982	0,0057	0,5997	163,4071	0,2528	0,0073
0,7998	131,2946	0,2031	0,0059	0,7000	168,0408	0,2600	0,0075
0,8602	134,0702	0,2074	0,0060	0,7995	173,2562	0,2680	0,0077
0,9012	136,2982	0,2109	0,0061	0,8595	177,3138	0,2743	0,0079
0,9256	137,8606	0,2133	0,0062	0,9007	180,7166	0,2796	0,0081
0,9503	139,8527	0,2164	0,0062	0,9259	183,0019	0,2831	0,0082
0,9742	143,1386	0,2214	0,0064	0,9500	185,4549	0,2869	0,0083
0,9893	147,5593	0,2283	0,0066	0,9734	189,0826	0,2925	0,0084
0,8950	138,9661	0,2150	0,0062	0,9886	193,5809	0,2995	0,0086
0,7859	136,2860	0,2108	0,0061	0,9013	184,6442	0,2856	0,0082
0,6839	134,6362	0,2083	0,0060	0,7899	180,8531	0,2798	0,0081
0,6012	133,4793	0,2065	0,0060	0,6870	178,3254	0,2759	0,0080
0,5007	132,0048	0,2042	0,0059	0,6025	176,1946	0,2726	0,0079
0,3967	122,3948	0,1893	0,0055	0,5003	173,3263	0,2681	0,0077
0,2953	119,3130	0,1846	0,0053	0,4046	157,0601	0,2430	0,0070
0,1942	115,7335	0,1790	0,0052	0,2931	151,8844	0,2350	0,0068
0,1011	111,6104	0,1727	0,0050	0,1979	147,1628	0,2277	0,0066
				0,1020	141,2105	0,2185	0,0063

7.2. Valores experimentais de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de CO_2 a 273K

Tabela 7.8: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de CO_2 a 273K para as amostras LSM 1 e LSM 2

LSM 1				LSM 2			
P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{liq adsorvido}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$n_{\text{gás adsorvido}} (\text{mol g}^{-1})$	P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{liq adsorvido}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$n_{\text{gás adsorvido}} (\text{mol g}^{-1})$
3,39E-05	0,7876	0,0012	3,52E-05	1,38E-04	2,3492	0,0036	1,05E-04
4,07E-05	0,9164	0,0014	4,09E-05	1,56E-04	2,5330	0,0039	1,13E-04
4,78E-05	1,0370	0,0016	4,63E-05	1,78E-04	2,7691	0,0043	1,24E-04
6,16E-05	1,2884	0,0020	5,75E-05	1,87E-04	2,8505	0,0044	1,27E-04
6,81E-05	1,3970	0,0022	6,24E-05	1,96E-04	2,9466	0,0046	1,32E-04
8,82E-05	1,7752	0,0027	7,93E-05	2,02E-04	2,9990	0,0046	1,34E-04
1,02E-04	1,9679	0,0030	8,79E-05	2,06E-04	3,0398	0,0047	1,36E-04
1,20E-04	2,2431	0,0035	1,00E-04	2,13E-04	3,1065	0,0048	1,39E-04
1,38E-04	2,5709	0,0040	1,15E-04	2,22E-04	3,1881	0,0049	1,42E-04
1,54E-04	2,7715	0,0043	1,24E-04	2,31E-04	3,2693	0,0051	1,46E-04
1,71E-04	3,0205	0,0047	1,35E-04	2,35E-04	3,3129	0,0051	1,48E-04
2,05E-04	3,5205	0,0054	1,57E-04	2,39E-04	3,3420	0,0052	1,49E-04
2,39E-04	4,0124	0,0062	1,79E-04	2,47E-04	3,4204	0,0053	1,53E-04
2,74E-04	4,4840	0,0069	2,00E-04	2,82E-04	3,8836	0,0060	1,73E-04
3,08E-04	4,9394	0,0076	2,21E-04	3,19E-04	4,3520	0,0067	1,94E-04
3,43E-04	5,2267	0,0081	2,33E-04	3,48E-04	4,7150	0,0073	2,10E-04
5,15E-04	7,1071	0,0110	3,17E-04	5,22E-04	6,8693	0,0106	3,07E-04
6,87E-04	8,7828	0,0136	3,92E-04	6,94E-04	8,7432	0,0135	3,90E-04
8,60E-04	10,2884	0,0159	4,59E-04	8,69E-04	10,1464	0,0157	4,53E-04
1,03E-03	11,6706	0,0181	5,21E-04	1,04E-03	11,4303	0,0177	5,10E-04
1,20E-03	12,9494	0,0200	5,78E-04	1,21E-03	12,5809	0,0195	5,62E-04
1,38E-03	14,1474	0,0219	6,32E-04	1,38E-03	13,6713	0,0211	6,10E-04
1,72E-03	16,4359	0,0254	7,34E-04	1,73E-03	15,7927	0,0244	7,05E-04
2,06E-03	18,4228	0,0285	8,22E-04	2,07E-03	17,6353	0,0273	7,87E-04
2,41E-03	20,2477	0,0313	9,04E-04	2,41E-03	19,2725	0,0298	8,60E-04
2,75E-03	21,9452	0,0339	9,80E-04	2,76E-03	20,7984	0,0322	9,29E-04
3,10E-03	23,5333	0,0364	0,00105	3,10E-03	22,2169	0,0344	9,92E-04
3,44E-03	25,0364	0,0387	0,00112	3,45E-03	23,5634	0,0365	0,00105
3,78E-03	26,4385	0,0409	0,00118	3,79E-03	24,8239	0,0384	0,00111
4,30E-03	28,4291	0,0440	0,00127	4,30E-03	26,5804	0,0411	0,00119
5,16E-03	31,4575	0,0487	0,00140	5,16E-03	29,2746	0,0453	0,00131
6,02E-03	34,2050	0,0529	0,00153	6,02E-03	31,7213	0,0491	0,00142
6,88E-03	36,7259	0,0568	0,00164	6,89E-03	33,9684	0,0525	0,00152
7,74E-03	39,0610	0,0604	0,00174	7,75E-03	36,0400	0,0558	0,00161
8,61E-03	41,2426	0,0638	0,00184	8,61E-03	37,9720	0,0587	0,00170
9,47E-03	43,2908	0,0670	0,00193	9,47E-03	39,7909	0,0616	0,00178
0,0103	45,2241	0,0700	0,00202	0,0103	41,5090	0,0642	0,00185
0,0112	47,0584	0,0728	0,00210	0,0112	43,1411	0,0667	0,00193
0,0120	48,8022	0,0755	0,00218	0,0121	44,6969	0,0691	0,00200
0,0129	50,4652	0,0781	0,00225	0,0129	46,1724	0,0714	0,00206
0,0138	52,0539	0,0805	0,00232	0,0138	47,5862	0,0736	0,00212
0,0146	53,5740	0,0829	0,00239	0,0146	48,9588	0,0757	0,00219
0,0155	55,0399	0,0851	0,00246	0,0155	50,2787	0,0778	0,00224
0,0164	56,4475	0,0873	0,00252	0,0164	51,5390	0,0797	0,00230
0,0172	57,8068	0,0894	0,00258	0,0172	52,7565	0,0816	0,00236
0,0181	59,1181	0,0915	0,00264	0,0181	53,9415	0,0834	0,00241
0,0189	60,3850	0,0934	0,00270	0,0189	55,0852	0,0852	0,00246
0,0198	61,6120	0,0953	0,00275	0,0198	56,2001	0,0869	0,00251
0,0207	62,8028	0,0972	0,00280	0,0207	57,2858	0,0886	0,00256

LSM 1				LSM 2			
P/P^0	$V_{\text{gas adsorvido}} \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$V_{\text{liq adsorvido}} \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$n_{\text{gas adsorvido}} \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$	P/P^0	$V_{\text{gas adsorvido}} \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$V_{\text{liq adsorvido}} \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$n_{\text{gas adsorvido}} \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,0215	63,9597	0,0989	0,00286	0,0215	58,3395	0,0903	0,00260
0,0224	65,0825	0,1007	0,00291	0,0224	59,3554	0,0918	0,00265
0,0232	66,1652	0,1024	0,00295	0,0232	60,3511	0,0934	0,00269
0,0241	67,2281	0,1040	0,00300	0,0241	61,3295	0,0949	0,00274
0,0250	68,2589	0,1056	0,00305	0,0250	62,2821	0,0964	0,00278
0,0258	69,2639	0,1072	0,00309	0,0258	63,2178	0,0978	0,00282
0,0267	70,2428	0,1087	0,00314	0,0267	64,1183	0,0992	0,00286
0,0275	71,1939	0,1101	0,00318	0,0275	65,0135	0,1006	0,00290
0,0284	72,1290	0,1116	0,00322	0,0284	65,8828	0,1019	0,00294
0,0293	73,0385	0,1130	0,00326	0,0293	66,7347	0,1032	0,00298
0,0301	73,9239	0,1144	0,00330	0,0301	67,5586	0,1045	0,00302
0,0310	74,7915	0,1157	0,00334	0,0310	68,3796	0,1058	0,00305
0,0318	75,6412	0,1170	0,00338	0,0318	69,1775	0,1070	0,00309
0,0324	76,1391	0,1178	0,00340	0,0324	69,6403	0,1077	0,00311
0,0327	76,4589	0,1183	0,00341	0,0327	69,9404	0,1082	0,00312
0,0336	77,2731	0,1195	0,00345	0,0336	70,7074	0,1094	0,00316
0,0341	77,7411	0,1203	0,00347	0,0341	71,1507	0,1101	0,00318
0,0327	76,3453	0,1181	0,00341	0,0327	69,7838	0,1080	0,00312
0,0293	72,7624	0,1126	0,00325	0,0293	66,3934	0,1027	0,00296
0,0258	68,9169	0,1066	0,00308	0,0258	62,7593	0,0971	0,00280
0,0224	64,6646	0,1000	0,00289	0,0224	58,8399	0,0910	0,00263
0,0189	59,8922	0,0927	0,00267	0,0189	54,4946	0,0843	0,00243
0,0155	54,5106	0,0843	0,00243	0,0155	49,5656	0,0767	0,00221
0,0121	48,2142	0,0746	0,00215	0,0121	43,9450	0,0680	0,00196
0,0086	40,5837	0,0628	0,00181	0,0086	37,1274	0,0574	0,00166
0,0052	30,7682	0,0476	0,00137	0,0052	28,3703	0,0439	0,00127
0,0017	15,7365	0,0243	0,00070	0,0017	14,6920	0,0227	0,00066

Tabela 7.9: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de CO_2 a 273K para as amostras BKK e Q

BKK				Q			
P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{liq adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g^{-1})	P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{liq adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g^{-1})
5,05E-05	1,2362	0,0019	5,52E-05	3,40E-05	0,4538	0,0007	2,03E-05
5,62E-05	1,3762	0,0021	6,14E-05	4,32E-05	0,5686	0,0009	2,54E-05
6,65E-05	1,6405	0,0025	7,32E-05	4,80E-05	0,6049	0,0009	2,70E-05
8,13E-05	1,9853	0,0031	8,86E-05	6,14E-05	0,7412	0,0011	3,31E-05
9,66E-05	2,3041	0,0036	1,03E-04	6,87E-05	0,8150	0,0013	3,64E-05
1,07E-04	2,5022	0,0039	1,12E-04	8,61E-05	0,9876	0,0015	4,41E-05
1,25E-04	2,8398	0,0044	1,27E-04	1,03E-04	1,1522	0,0018	5,14E-05
1,48E-04	3,2344	0,0050	1,44E-04	1,20E-04	1,3191	0,0020	5,89E-05
1,65E-04	3,5381	0,0055	1,58E-04	1,37E-04	1,4735	0,0023	6,58E-05
1,97E-04	4,0474	0,0063	1,81E-04	1,54E-04	1,6324	0,0025	7,29E-05
2,42E-04	4,7157	0,0073	2,11E-04	1,71E-04	1,7833	0,0028	7,96E-05
2,95E-04	5,4373	0,0084	2,43E-04	2,05E-04	2,0840	0,0032	9,30E-05
3,78E-04	6,4859	0,0100	2,90E-04	2,40E-04	2,2910	0,0035	1,02E-04
4,91E-04	7,7910	0,0121	3,48E-04	2,74E-04	2,5791	0,0040	1,15E-04
5,89E-04	8,8314	0,0137	3,94E-04	3,09E-04	2,8569	0,0044	1,28E-04
7,62E-04	10,4917	0,0162	4,68E-04	3,43E-04	3,1267	0,0048	1,40E-04
8,84E-04	11,5805	0,0179	5,17E-04	5,15E-04	4,2656	0,0066	1,90E-04
1,01E-03	12,6680	0,0196	5,66E-04	6,88E-04	5,3142	0,0082	2,37E-04
1,14E-03	13,6613	0,0211	6,10E-04	8,60E-04	6,2829	0,0097	2,80E-04
1,26E-03	14,5991	0,0226	6,52E-04	1,03E-03	7,1841	0,0111	3,21E-04
1,39E-03	15,4973	0,0240	6,92E-04	1,20E-03	8,0352	0,0124	3,59E-04
1,58E-03	16,8102	0,0260	7,50E-04	1,38E-03	8,8439	0,0137	3,95E-04
1,79E-03	18,1081	0,0280	8,08E-04	1,72E-03	10,4031	0,0161	4,64E-04
1,98E-03	19,2992	0,0299	8,62E-04	2,06E-03	11,8036	0,0183	5,27E-04
2,18E-03	20,4729	0,0317	9,14E-04	2,41E-03	13,1172	0,0203	5,86E-04
2,38E-03	21,5699	0,0334	9,63E-04	2,75E-03	14,3521	0,0222	6,41E-04
2,58E-03	22,6282	0,0350	0,00101	3,10E-03	15,5287	0,0240	6,93E-04
2,78E-03	23,6572	0,0366	0,00106	3,44E-03	16,6460	0,0258	7,43E-04
3,12E-03	25,3097	0,0392	0,00113	3,78E-03	17,7222	0,0274	7,91E-04
3,47E-03	26,8928	0,0416	0,00120	4,30E-03	19,2679	0,0298	8,60E-04
4,07E-03	29,4701	0,0456	0,00132	5,16E-03	21,6741	0,0335	9,68E-04
4,83E-03	32,4626	0,0502	0,00145	6,02E-03	23,9158	0,0370	0,00107
5,53E-03	35,0136	0,0542	0,00156	6,88E-03	26,0253	0,0403	0,00116
6,23E-03	37,3787	0,0578	0,00167	7,74E-03	28,0242	0,0434	0,00125
6,93E-03	39,6223	0,0613	0,00177	8,61E-03	29,9329	0,0463	0,00134
7,63E-03	41,7499	0,0646	0,00186	9,47E-03	31,7585	0,0491	0,00142
8,33E-03	43,7710	0,0677	0,00195	0,0103	33,5180	0,0519	0,00150
9,03E-03	45,6941	0,0707	0,00204	0,0112	35,2091	0,0545	0,00157
9,91E-03	48,0103	0,0743	0,00214	0,0120	36,8479	0,0570	0,00164
0,0109	50,4729	0,0781	0,00225	0,0129	38,4377	0,0595	0,00172
0,0119	52,8255	0,0817	0,00236	0,0138	39,9764	0,0618	0,00178
0,0129	55,0779	0,0852	0,00246	0,0146	41,4775	0,0642	0,00185
0,0139	57,2288	0,0885	0,00255	0,0155	42,9343	0,0664	0,00192
0,0149	59,3126	0,0918	0,00265	0,0164	44,3582	0,0686	0,00198
0,0159	61,3485	0,0949	0,00274	0,0172	45,7502	0,0708	0,00204
0,0169	63,2194	0,0978	0,00282	0,0181	47,1060	0,0729	0,00210
0,0179	65,0698	0,1007	0,00290	0,0189	48,4333	0,0749	0,00216
0,0189	66,8506	0,1034	0,00298	0,0198	49,7311	0,0769	0,00222
0,0199	68,5711	0,1061	0,00306	0,0207	51,0029	0,0789	0,00228
0,0209	70,2341	0,1087	0,00314	0,0215	52,2508	0,0808	0,00233
0,0219	71,8551	0,1112	0,00321	0,0224	53,4727	0,0827	0,00239
0,0229	73,4480	0,1136	0,00328	0,0232	54,6697	0,0846	0,00244
0,0239	74,9906	0,1160	0,00335	0,0241	55,8485	0,0864	0,00249

BKK				Q			
P/P ⁰	V _{gás adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	V _{liq adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	n _{gás adsorvido} (mol g ⁻¹)	P/P ⁰	V _{gás adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	V _{liq adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	n _{gás adsorvido} (mol g ⁻¹)
0,0249	76,5025	0,1183	0,00342	0,0250	57,0058	0,0882	0,00254
0,0259	77,9667	0,1206	0,00348	0,0258	58,1428	0,0899	0,00260
0,0269	79,4072	0,1228	0,00354	0,0267	59,2594	0,0917	0,00265
0,0279	80,8066	0,1250	0,00361	0,0275	60,3590	0,0934	0,00269
0,0289	82,1743	0,1271	0,00367	0,0284	61,4383	0,0950	0,00274
0,0299	83,5167	0,1292	0,00373	0,0293	62,5007	0,0967	0,00279
0,0309	84,8713	0,1313	0,00379	0,0301	63,5472	0,0983	0,00284
0,0319	86,1975	0,1333	0,00385	0,0310	64,5735	0,0999	0,00288
0,0329	87,4646	0,1353	0,00390	0,0318	65,5895	0,1015	0,00293
0,0339	88,7597	0,1373	0,00396	0,0324	66,1885	0,1024	0,00295
0,0349	89,9079	0,1391	0,00401	0,0327	66,5795	0,1030	0,00297
				0,0336	67,5617	0,1045	0,00302
				0,0341	68,1393	0,1054	0,00304
				0,0327	66,5244	0,1029	0,00297
				0,0293	62,3655	0,0965	0,00278
				0,0258	57,9368	0,0896	0,00259
				0,0224	53,2130	0,0823	0,00238
				0,0189	48,1347	0,0745	0,00215
				0,0155	42,5923	0,0659	0,00190
				0,0121	36,4773	0,0564	0,00163
				0,0086	29,5235	0,0457	0,00132
				0,0052	21,2372	0,0329	0,00095
				0,0017	9,9012	0,0153	0,00044

Tabela 7.10: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de CO_2 a 273K para as amostras FY5 e BKTi

FY 5				BKTi			
P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{liq adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g^{-1})	P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{liq adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g^{-1})
2,52E-05	1,0688	0,0017	4,77E-05	4,73E-05	0,8126	0,0013	3,63E-05
3,21E-05	1,3009	0,0020	5,81E-05	5,91E-05	0,9728	0,0015	4,34E-05
6,21E-05	2,2285	0,0034	9,95E-05	6,61E-05	1,0598	0,0016	4,73E-05
9,01E-05	2,9729	0,0046	1,33E-04	8,20E-05	1,2672	0,0020	5,66E-05
9,52E-05	3,1019	0,0048	1,38E-04	9,78E-05	1,4598	0,0023	6,52E-05
1,09E-04	3,4257	0,0053	1,53E-04	1,06E-04	1,5688	0,0024	7,00E-05
1,28E-04	3,8787	0,0060	1,73E-04	1,27E-04	1,8114	0,0028	8,09E-05
1,49E-04	4,3171	0,0067	1,93E-04	1,46E-04	2,0323	0,0031	9,07E-05
1,69E-04	4,7368	0,0073	2,11E-04	1,66E-04	2,2675	0,0035	1,01E-04
1,99E-04	5,3238	0,0082	2,38E-04	1,95E-04	2,5718	0,0040	1,15E-04
2,46E-04	6,1848	0,0096	2,76E-04	2,38E-04	2,9953	0,0046	1,34E-04
2,99E-04	7,0812	0,0110	3,16E-04	2,95E-04	3,5108	0,0054	1,57E-04
3,85E-04	8,4122	0,0130	3,76E-04	3,82E-04	4,2595	0,0066	1,90E-04
4,98E-04	9,9782	0,0154	4,45E-04	4,97E-04	5,1662	0,0080	2,31E-04
5,93E-04	11,1806	0,0173	4,99E-04	5,90E-04	5,8607	0,0091	2,62E-04
7,72E-04	13,2190	0,0204	5,90E-04	7,67E-04	7,0899	0,0110	3,17E-04
8,88E-04	14,4229	0,0223	6,44E-04	8,89E-04	7,8828	0,0122	3,52E-04
1,02E-03	15,6836	0,0243	7,00E-04	1,02E-03	8,6601	0,0134	3,87E-04
1,15E-03	16,8619	0,0261	7,53E-04	1,15E-03	9,4261	0,0146	4,21E-04
1,27E-03	17,9362	0,0277	8,01E-04	1,27E-03	10,1108	0,0156	4,51E-04
1,39E-03	18,9719	0,0293	8,47E-04	1,39E-03	10,7954	0,0167	4,82E-04
1,59E-03	20,5213	0,0317	9,16E-04	1,58E-03	11,7912	0,0182	5,26E-04
1,79E-03	21,9467	0,0340	9,80E-04	1,79E-03	12,8088	0,0198	5,72E-04
1,99E-03	23,3215	0,0361	0,00104	1,99E-03	13,7659	0,0213	6,15E-04
2,19E-03	24,6114	0,0381	0,00110	2,19E-03	14,6899	0,0227	6,56E-04
2,39E-03	25,8423	0,0400	0,00115	2,39E-03	15,5585	0,0241	6,95E-04
2,59E-03	27,0235	0,0418	0,00121	2,59E-03	16,4071	0,0254	7,32E-04
2,79E-03	28,1569	0,0436	0,00126	2,79E-03	17,2338	0,0267	7,69E-04
3,12E-03	29,9079	0,0463	0,00134	3,14E-03	18,6203	0,0288	8,31E-04
3,48E-03	31,7203	0,0491	0,00142	3,48E-03	19,8738	0,0307	8,87E-04
3,98E-03	34,0698	0,0527	0,00152	4,11E-03	22,0920	0,0342	9,86E-04
4,53E-03	36,4113	0,0563	0,00163	4,86E-03	24,5312	0,0379	0,00110
5,11E-03	38,7492	0,0599	0,00173	5,56E-03	26,6564	0,0412	0,00119
5,55E-03	40,3945	0,0625	0,00180	6,26E-03	28,6688	0,0444	0,00128
6,21E-03	42,7100	0,0661	0,00191	6,96E-03	30,5902	0,0473	0,00137
6,91E-03	45,0183	0,0696	0,00201	7,66E-03	32,4194	0,0502	0,00145
7,63E-03	47,2398	0,0731	0,00211	8,36E-03	34,1668	0,0529	0,00153
8,33E-03	49,2566	0,0762	0,00220	9,06E-03	35,8518	0,0555	0,00160
9,03E-03	51,1828	0,0792	0,00228	9,95E-03	37,8960	0,0586	0,00169
9,91E-03	53,4511	0,0827	0,00239	0,0109	40,0720	0,0620	0,00179
0,0109	55,7224	0,0862	0,00249	0,0119	42,1685	0,0652	0,00188
0,0119	57,9912	0,0897	0,00259	0,0129	44,1823	0,0684	0,00197
0,0129	60,1900	0,0931	0,00269	0,0139	46,1219	0,0714	0,00206
0,0139	62,2323	0,0963	0,00278	0,0149	47,9896	0,0742	0,00214
0,0149	64,1351	0,0992	0,00286	0,0159	49,7960	0,0770	0,00222
0,0159	65,9575	0,1020	0,00294	0,0169	51,5399	0,0797	0,00230
0,0169	67,6905	0,1047	0,00302	0,0179	53,2416	0,0824	0,00238
0,0179	69,3461	0,1073	0,00310	0,0189	54,8803	0,0849	0,00245
0,0189	70,9304	0,1097	0,00317	0,0199	56,4728	0,0874	0,00252
0,0199	72,4410	0,1121	0,00323	0,0209	58,0256	0,0898	0,00259
0,0209	73,9049	0,1143	0,00330	0,0219	59,5363	0,0921	0,00266
0,0219	75,2967	0,1165	0,00336	0,0229	61,0034	0,0944	0,00272
0,0229	76,6465	0,1186	0,00342	0,0239	62,4374	0,0966	0,00279

FY 5				BKTi			
P/P ⁰	V _{gás adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	V _{liq adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	n _{gás adsorvido} (mol g ⁻¹)	P/P ⁰	V _{gás adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	V _{liq adsorvido} (cm ³ g ⁻¹)	n _{gás adsorvido} (mol g ⁻¹)
0,0239	77,9399	0,1206	0,00348	0,0249	63,8415	0,0988	0,00285
0,0249	79,1887	0,1225	0,00354	0,0259	65,2051	0,1009	0,00291
0,0259	80,3988	0,1244	0,00359	0,0269	66,5415	0,1029	0,00297
0,0269	81,5609	0,1262	0,00364	0,0279	67,8352	0,1049	0,00303
0,0279	82,6927	0,1279	0,00369	0,0289	69,1146	0,1069	0,00309
0,0289	83,7770	0,1296	0,00374	0,0299	70,3540	0,1088	0,00314
0,0299	84,8384	0,1312	0,00379	0,0309	71,5970	0,1108	0,00320
0,0309	85,8596	0,1328	0,00383	0,0319	72,8417	0,1127	0,00325
0,0319	86,8353	0,1343	0,00388	0,0329	74,0154	0,1145	0,00330
0,0329	87,7972	0,1358	0,00392	0,0339	75,2241	0,1164	0,00336
0,0339	88,7388	0,1373	0,00396	0,0349	76,3840	0,1182	0,00341
0,0349	89,6616	0,1387	0,00400	0,0325	73,7778	0,1141	0,00329
0,0333	88,3300	0,1366	0,00394	0,0285	68,9847	0,1067	0,00308
0,0293	84,3893	0,1306	0,00377	0,0243	63,4031	0,0981	0,00283
0,0283	83,3743	0,1290	0,00372	0,0206	58,2691	0,0901	0,00260
0,0257	80,7845	0,1250	0,00361	0,0196	56,8464	0,0879	0,00254
0,0239	78,6242	0,1216	0,00351				
0,0216	75,8863	0,1174	0,00339				
0,0200	73,5605	0,1138	0,00328				
0,0195	72,8397	0,1127	0,00325				
0,0177	69,9686	0,1082	0,00312				
0,0160	67,0485	0,1037	0,00299				
0,0152	65,7162	0,1017	0,00293				
0,0137	62,7316	0,0970	0,00280				
0,0123	59,8236	0,0925	0,00267				
0,0109	56,8310	0,0879	0,00254				
0,0099	54,2720	0,0840	0,00242				
0,0087	51,2779	0,0793	0,00229				
0,0079	48,8353	0,0755	0,00218				
0,0068	45,7024	0,0707	0,00204				
0,0064	44,2757	0,0685	0,00198				
0,0056	41,4304	0,0641	0,00185				
0,0048	38,3054	0,0593	0,00171				
0,0042	35,7132	0,0552	0,00159				
0,0035	32,8535	0,0508	0,00147				
0,0029	29,7580	0,0460	0,00133				
0,0025	27,4399	0,0424	0,00122				
0,0023	25,9456	0,0401	0,00116				

Tabela 7.11: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de CO_2 a 273K para as amostras QT*i* e FY5Ti

QT <i>i</i>				FY5Ti			
P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{liq adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g^{-1})	P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{liq adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g^{-1})
5,59E-05	0,4801	0,0007	2,14E-05	4,79E-05	1,3116	0,0020	5,86E-05
6,37E-05	0,5998	0,0009	2,68E-05	5,72E-05	1,5212	0,0024	6,79E-05
7,09E-05	0,7048	0,0011	3,15E-05	6,61E-05	1,7233	0,0027	7,69E-05
8,39E-05	0,8426	0,0013	3,76E-05	8,99E-05	2,2288	0,0034	9,95E-05
9,23E-05	0,9171	0,0014	4,09E-05	9,67E-05	2,3857	0,0037	1,07E-04
1,04E-04	1,0336	0,0016	4,61E-05	1,11E-04	2,6702	0,0041	1,19E-04
1,20E-04	1,1925	0,0018	5,32E-05	1,26E-04	2,9821	0,0046	1,33E-04
1,43E-04	1,3913	0,0022	6,21E-05	1,48E-04	3,3962	0,0053	1,52E-04
1,64E-04	1,5575	0,0024	6,95E-05	1,67E-04	3,7544	0,0058	1,68E-04
1,93E-04	1,7962	0,0028	8,02E-05	1,97E-04	4,2531	0,0066	1,90E-04
2,38E-04	2,1189	0,0033	9,46E-05	2,41E-04	4,9499	0,0077	2,21E-04
2,91E-04	2,4950	0,0039	1,11E-04	2,95E-04	5,7353	0,0089	2,56E-04
3,77E-04	3,0544	0,0047	1,36E-04	3,82E-04	6,8824	0,0106	3,07E-04
4,89E-04	3,7351	0,0058	1,67E-04	4,93E-04	8,2224	0,0127	3,67E-04
5,87E-04	4,3000	0,0067	1,92E-04	5,93E-04	9,3201	0,0144	4,16E-04
7,65E-04	5,2516	0,0081	2,34E-04	7,65E-04	11,0380	0,0171	4,93E-04
8,86E-04	5,8581	0,0091	2,62E-04	8,87E-04	12,1632	0,0188	5,43E-04
1,01E-03	6,4740	0,0100	2,89E-04	1,01E-03	13,2601	0,0205	5,92E-04
1,14E-03	7,0454	0,0109	3,15E-04	1,14E-03	14,2905	0,0221	6,38E-04
1,27E-03	7,5923	0,0117	3,39E-04	1,27E-03	15,2541	0,0236	6,81E-04
1,39E-03	8,1229	0,0126	3,63E-04	1,39E-03	16,1725	0,0250	7,22E-04
1,59E-03	8,9133	0,0138	3,98E-04	1,59E-03	17,5351	0,0271	7,83E-04
1,79E-03	9,6944	0,0150	4,33E-04	1,79E-03	18,8394	0,0291	8,41E-04
1,99E-03	10,4369	0,0161	4,66E-04	1,98E-03	20,0503	0,0310	8,95E-04
2,19E-03	11,1545	0,0173	4,98E-04	2,19E-03	21,2214	0,0328	9,47E-04
2,39E-03	11,8445	0,0183	5,29E-04	2,39E-03	22,3283	0,0345	9,97E-04
2,59E-03	12,5191	0,0194	5,59E-04	2,58E-03	23,3824	0,0362	0,00104
2,79E-03	13,1602	0,0204	5,88E-04	2,79E-03	24,4030	0,0378	0,00109
3,16E-03	14,3033	0,0221	6,39E-04	3,14E-03	26,0778	0,0403	0,00116
3,48E-03	15,2739	0,0236	6,82E-04	3,48E-03	27,6120	0,0427	0,00123
4,15E-03	17,1160	0,0265	7,64E-04	4,11E-03	30,2108	0,0467	0,00135
4,87E-03	18,9878	0,0294	8,48E-04	4,85E-03	32,9944	0,0510	0,00147
5,57E-03	20,7094	0,0320	9,25E-04	5,55E-03	35,3646	0,0547	0,00158
6,27E-03	22,3447	0,0346	9,98E-04	6,25E-03	37,5785	0,0581	0,00168
6,97E-03	23,8879	0,0370	0,00107	6,95E-03	39,6364	0,0613	0,00177
7,67E-03	25,3922	0,0393	0,00113	7,65E-03	41,5689	0,0643	0,00186
8,38E-03	26,8381	0,0415	0,00120	8,35E-03	43,3916	0,0671	0,00194
9,07E-03	28,2091	0,0436	0,00126	9,05E-03	45,1126	0,0698	0,00201
9,96E-03	29,9258	0,0463	0,00134	9,94E-03	47,1683	0,0730	0,00211
0,0110	31,7559	0,0491	0,00142	0,0109	49,3204	0,0763	0,00220
0,0120	33,4953	0,0518	0,00150	0,0119	51,3543	0,0794	0,00229
0,0130	35,1935	0,0544	0,00157	0,0129	53,2773	0,0824	0,00238
0,0140	36,8662	0,0570	0,00165	0,0139	55,1000	0,0852	0,00246
0,0150	38,4903	0,0595	0,00172	0,0149	56,8258	0,0879	0,00254
0,0160	40,0220	0,0619	0,00179	0,0159	58,4724	0,0905	0,00261
0,0170	41,5758	0,0643	0,00186	0,0169	60,0431	0,0929	0,00268
0,0180	43,0704	0,0666	0,00192	0,0179	61,5337	0,0952	0,00275
0,0189	44,4824	0,0688	0,00199	0,0189	62,9731	0,0974	0,00281
0,0199	45,9388	0,0711	0,00205	0,0199	64,3353	0,0995	0,00287
0,0210	47,3482	0,0732	0,00211	0,0209	65,6533	0,1016	0,00293
0,0219	48,6635	0,0753	0,00217	0,0219	66,9322	0,1035	0,00299
0,0229	50,0392	0,0774	0,00223	0,0229	68,1671	0,1055	0,00304
0,0240	51,3705	0,0795	0,00229	0,0239	69,3530	0,1073	0,00310

QTi				FY5Ti			
P/P ⁰	V _{gás adsorbido} (cm ³ g ⁻¹)	V _{liq adsorbido} (cm ³ g ⁻¹)	n _{gás adsorbido} (mol g ⁻¹)	P/P ⁰	V _{gás adsorbido} (cm ³ g ⁻¹)	V _{liq adsorbido} (cm ³ g ⁻¹)	n _{gás adsorbido} (mol g ⁻¹)
0,0249	52,6124	0,0814	0,00235	0,0249	70,4872	0,1090	0,00315
0,0259	53,9318	0,0834	0,00241	0,0259	71,5963	0,1108	0,00320
0,0270	55,2097	0,0854	0,00246	0,0269	72,6548	0,1124	0,00324
0,0279	56,4028	0,0873	0,00252	0,0279	73,6793	0,1140	0,00329
0,0290	57,6254	0,0891	0,00257	0,0289	74,6803	0,1155	0,00333
0,0299	58,7635	0,0909	0,00262	0,0299	75,6594	0,1170	0,00338
0,0309	59,9503	0,0927	0,00268	0,0309	76,6104	0,1185	0,00342
0,0319	61,2026	0,0947	0,00273	0,0319	77,5329	0,1199	0,00346
0,0330	62,3605	0,0965	0,00278	0,0329	78,4334	0,1213	0,00350
0,0339	63,4717	0,0982	0,00283	0,0339	79,3060	0,1227	0,00354
0,0349	64,5939	0,0999	0,00288	0,0349	80,1484	0,1240	0,00358
0,0323	61,9309	0,0958	0,00276	0,0324	78,0910	0,1208	0,00349
				0,0282	74,2862	0,1149	0,00332
				0,0240	69,8096	0,1080	0,00312
				0,0204	65,0764	0,1007	0,00291
				0,0195	63,8599	0,0988	0,00285

Tabela 7.12: Valores de P/P^0 e $V_{\text{gás adsorvido}}$ obtidos da adsorção de CO_2 a 273K para a amostra QFeTi 450

QFeTi 450			
P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{liq adsorvido}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$n_{\text{gás adsorvido}}$ (mol g^{-1})
6,17E-05	0,4058	0,0006	1,81E-05
7,38E-05	0,5107	0,0008	2,28E-05
8,87E-05	0,6482	0,0010	2,89E-05
1,04E-04	0,7747	0,0012	3,46E-05
1,13E-04	0,8502	0,0013	3,80E-05
1,34E-04	1,0131	0,0016	4,52E-05
1,47E-04	1,1241	0,0017	5,02E-05
1,72E-04	1,3115	0,0020	5,85E-05
1,97E-04	1,5028	0,0023	6,71E-05
2,38E-04	1,7938	0,0028	8,01E-05
2,96E-04	2,1853	0,0034	9,76E-05
3,88E-04	2,7662	0,0043	1,23E-04
4,97E-04	3,4021	0,0053	1,52E-04
5,93E-04	3,9254	0,0061	1,75E-04
7,70E-04	4,8286	0,0075	2,16E-04
8,91E-04	5,4094	0,0084	2,41E-04
1,02E-03	5,9934	0,0093	2,68E-04
1,14E-03	6,5436	0,0101	2,92E-04
1,27E-03	7,0686	0,0109	3,16E-04
1,39E-03	7,5777	0,0117	3,38E-04
1,59E-03	8,3382	0,0129	3,72E-04
1,79E-03	9,0868	0,0141	4,06E-04
1,99E-03	9,7931	0,0151	4,37E-04
2,19E-03	10,4811	0,0162	4,68E-04
2,39E-03	11,1387	0,0172	4,97E-04
2,59E-03	11,7798	0,0182	5,26E-04
2,79E-03	12,3993	0,0192	5,54E-04
3,14E-03	13,4446	0,0208	6,00E-04
3,48E-03	14,4226	0,0223	6,44E-04
4,11E-03	16,1018	0,0249	7,19E-04
4,87E-03	17,9968	0,0278	8,03E-04
5,56E-03	19,6313	0,0304	8,76E-04
6,26E-03	21,1994	0,0328	9,46E-04
6,96E-03	22,6968	0,0351	0,00101
7,66E-03	24,1311	0,0373	0,00108
8,36E-03	25,5163	0,0395	0,00114
9,06E-03	26,8518	0,0415	0,00120
9,95E-03	28,4904	0,0441	0,00127
0,0109	30,2359	0,0468	0,00135
0,0119	31,9143	0,0494	0,00142
0,0129	33,5450	0,0519	0,00150
0,0139	35,1235	0,0543	0,00157
0,0149	36,6519	0,0567	0,00164
0,0159	38,1357	0,0590	0,00170
0,0169	39,5772	0,0612	0,00177
0,0179	40,9855	0,0634	0,00183

QFeTi 450			
P/P^0	$V_{\text{gás adsorvido}} \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$V_{\text{liq adsorvido}} \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$n_{\text{gás adsorvido}} \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,0189	42,3566	0,0655	0,00189
0,0199	43,7095	0,0676	0,00195
0,0209	45,0157	0,0696	0,00201
0,0219	46,2936	0,0716	0,00207
0,0229	47,5430	0,0735	0,00212
0,0239	48,7651	0,0754	0,00218
0,0249	49,9629	0,0773	0,00223
0,0259	51,1331	0,0791	0,00228
0,0269	52,3188	0,0809	0,00234
0,0279	53,4442	0,0827	0,00239
0,0289	54,5554	0,0844	0,00244
0,0299	55,6492	0,0861	0,00248
0,0309	56,7174	0,0877	0,00253
0,0319	57,7736	0,0894	0,00258
0,0329	58,7971	0,0910	0,00262
0,0339	59,8349	0,0926	0,00267
0,0349	60,8492	0,0941	0,00272
0,0327	58,7078	0,0908	0,00262
0,0278	53,5064	0,0828	0,00239
0,0240	49,1010	0,0760	0,00219
0,0200	44,3417	0,0686	0,00198
0,0196	43,8019	0,0678	0,00196

7.3. Método D.R. e respectiva linearização (N₂)

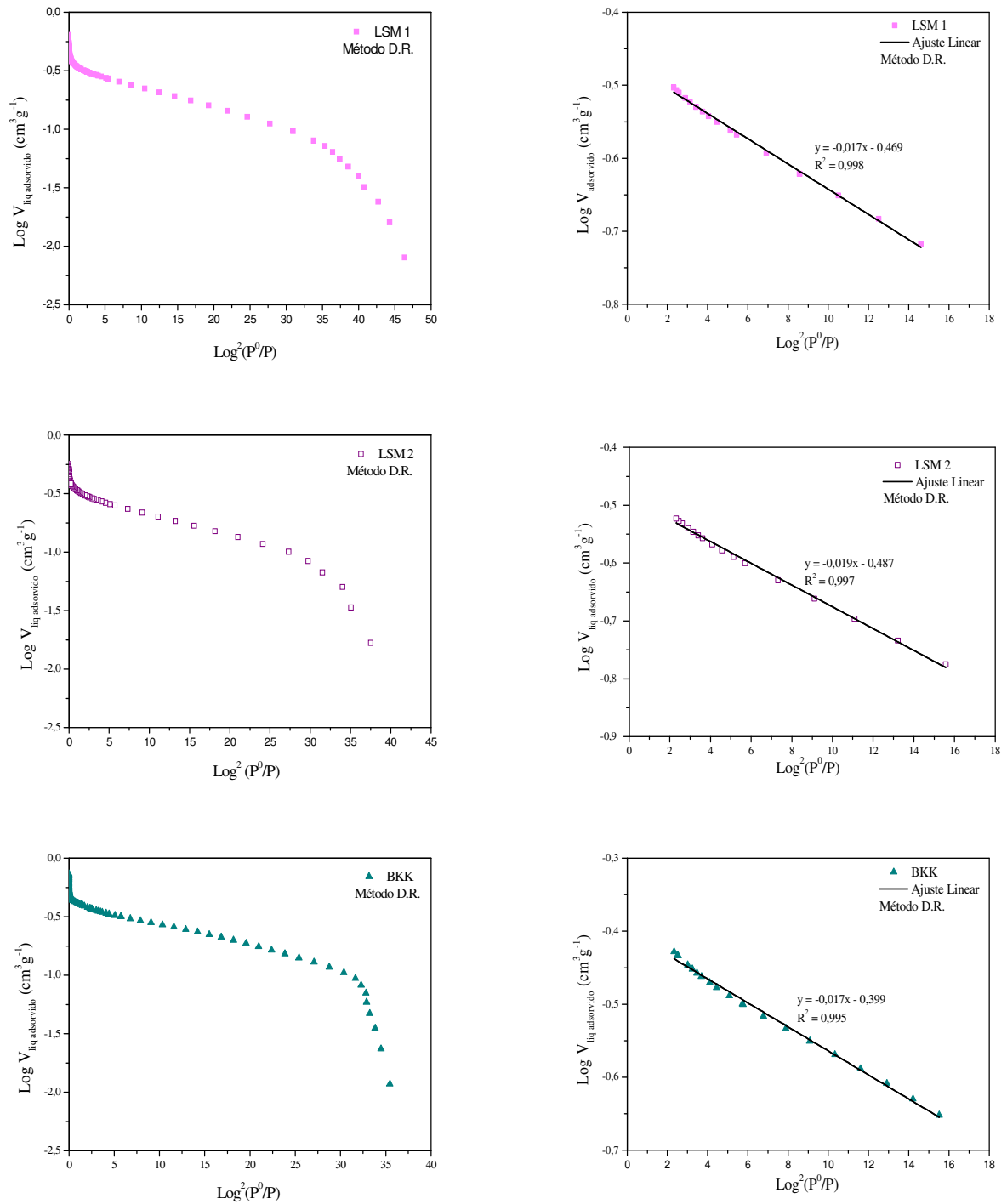


Figura 7.1: Método D.R. e respectiva linearização para as amostras LSM 1, LSM 2 e BKK (N₂)

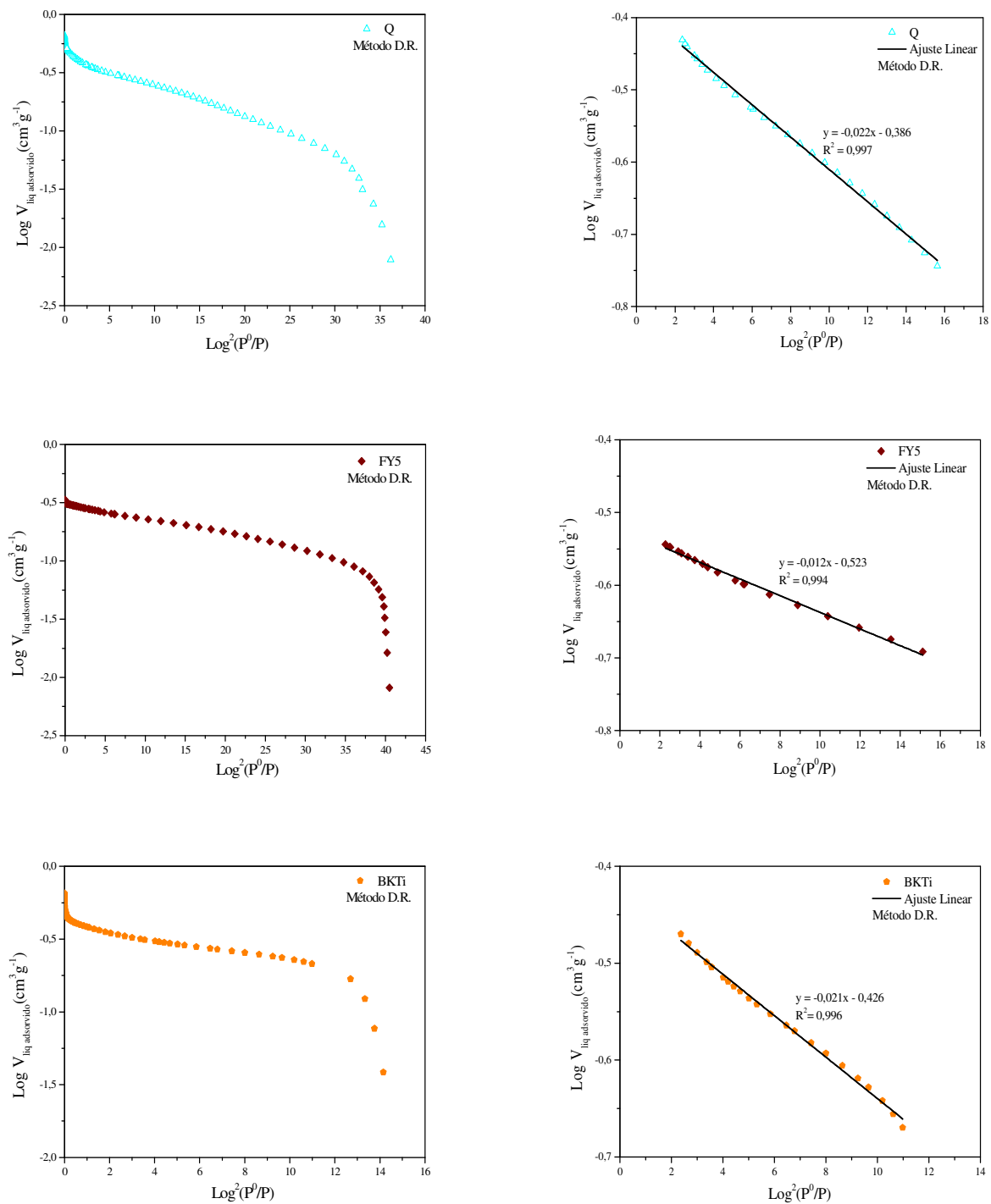


Figura 7.2: Método D.R. e respectiva linearização para as amostras Q, FY 5 e BKTi (N₂)

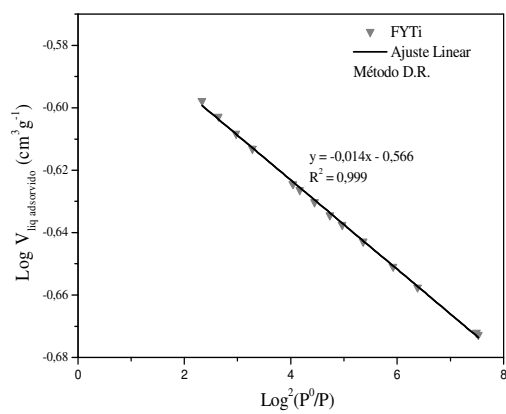
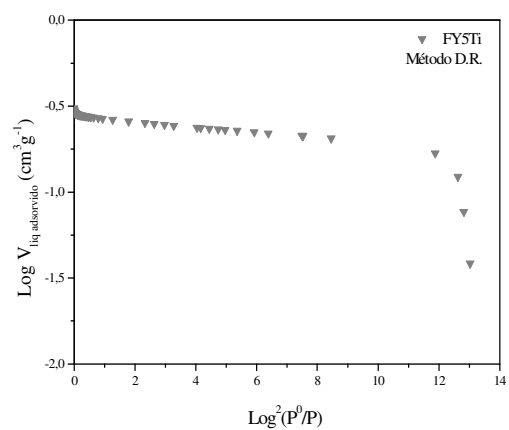
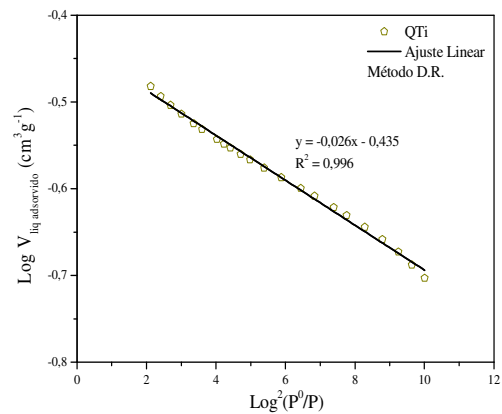
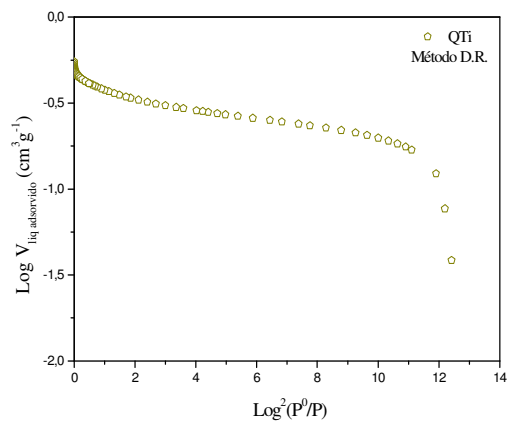


Figura 7.3: Método D.R. e respectiva linearização para as amostras QTí e FY5Ti (N₂)

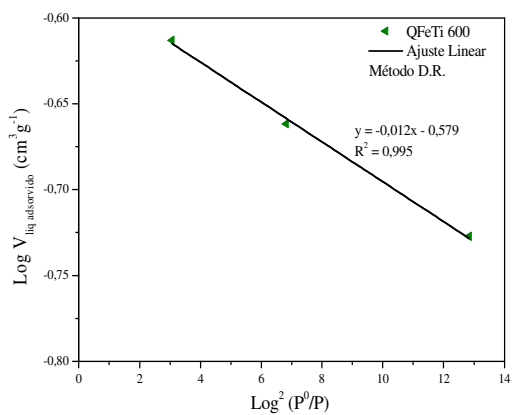
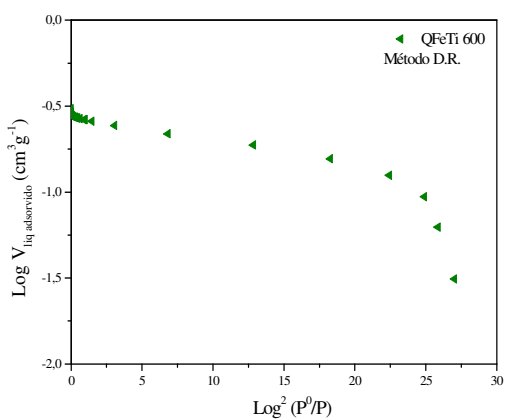
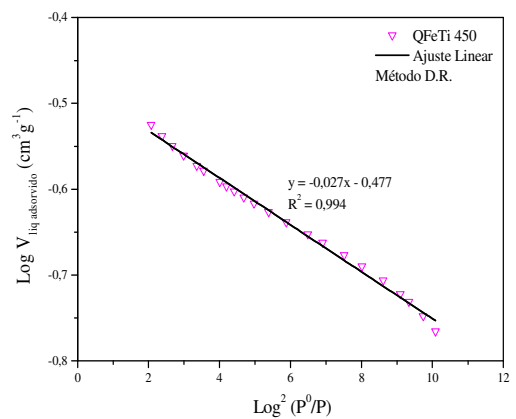
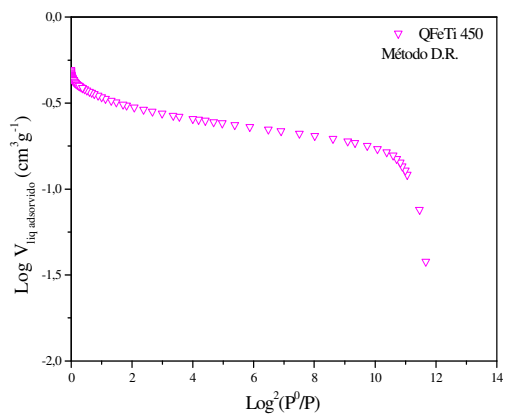


Figura 7.4: Método D.R. e respectiva linearização para as amostras QFeTi 450 e QFeTi 600 (N₂)

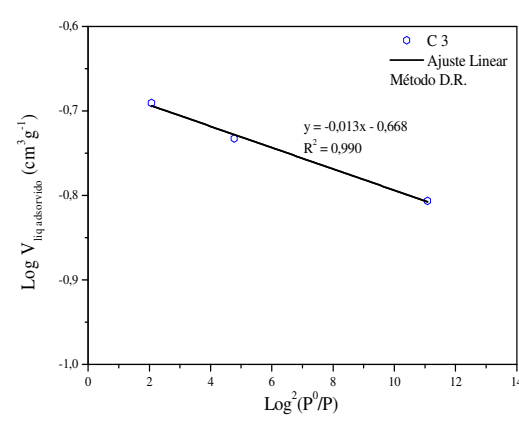
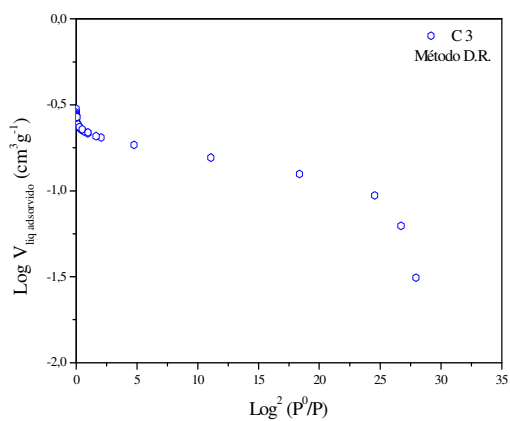
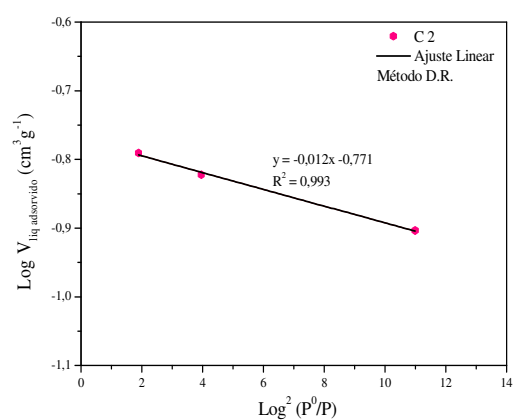
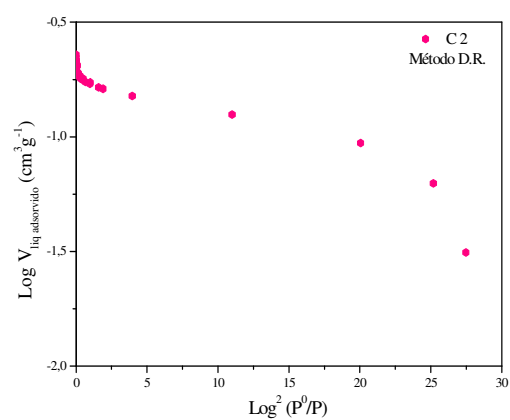
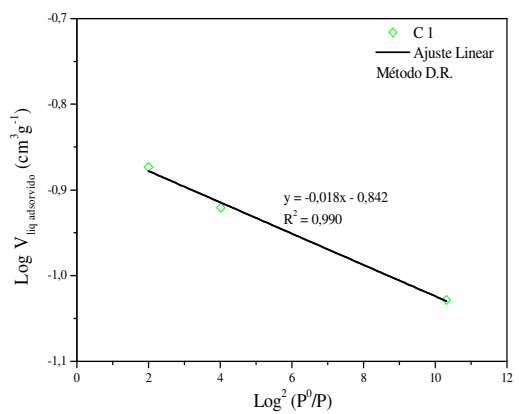
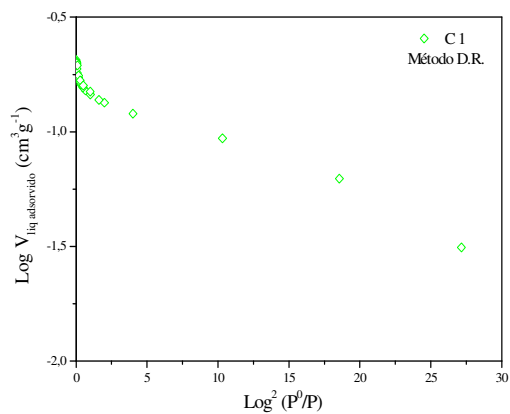


Figura 7.5: Método D.R. e respectiva linearização para as amostras C 1, C 2 e C 3 (N₂)

7.4. Método α e respectiva linearização (N₂)

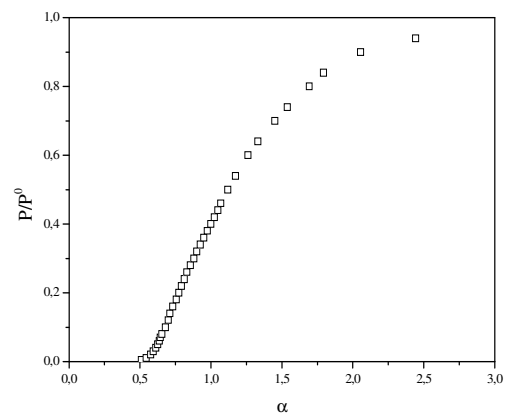


Figura 7.6: Isotérmica Padrão do Método α

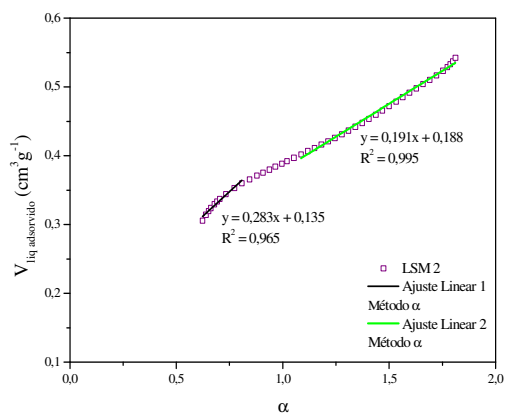
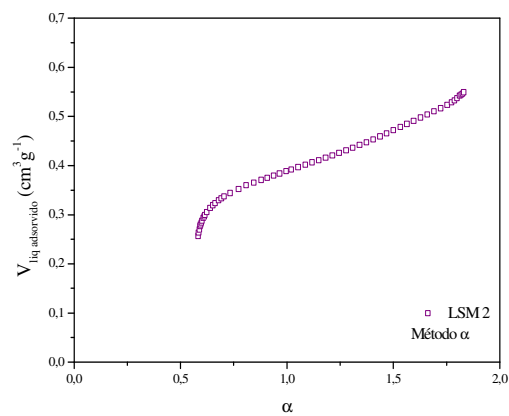
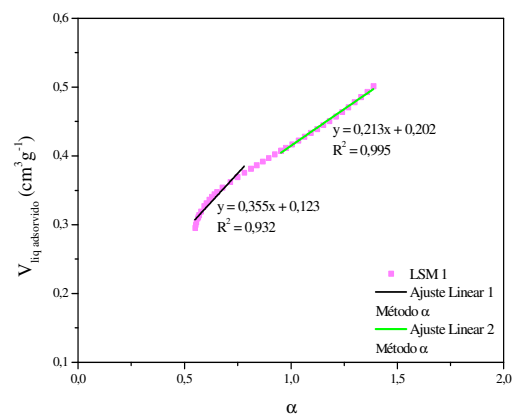
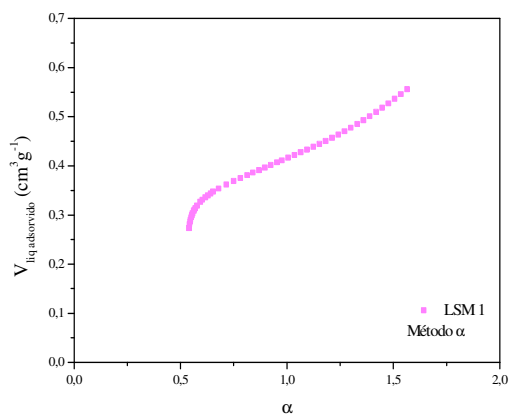


Figura 7.7: Método α e respectiva linearização para as amostras LSM 1 e LSM 2 (N₂)

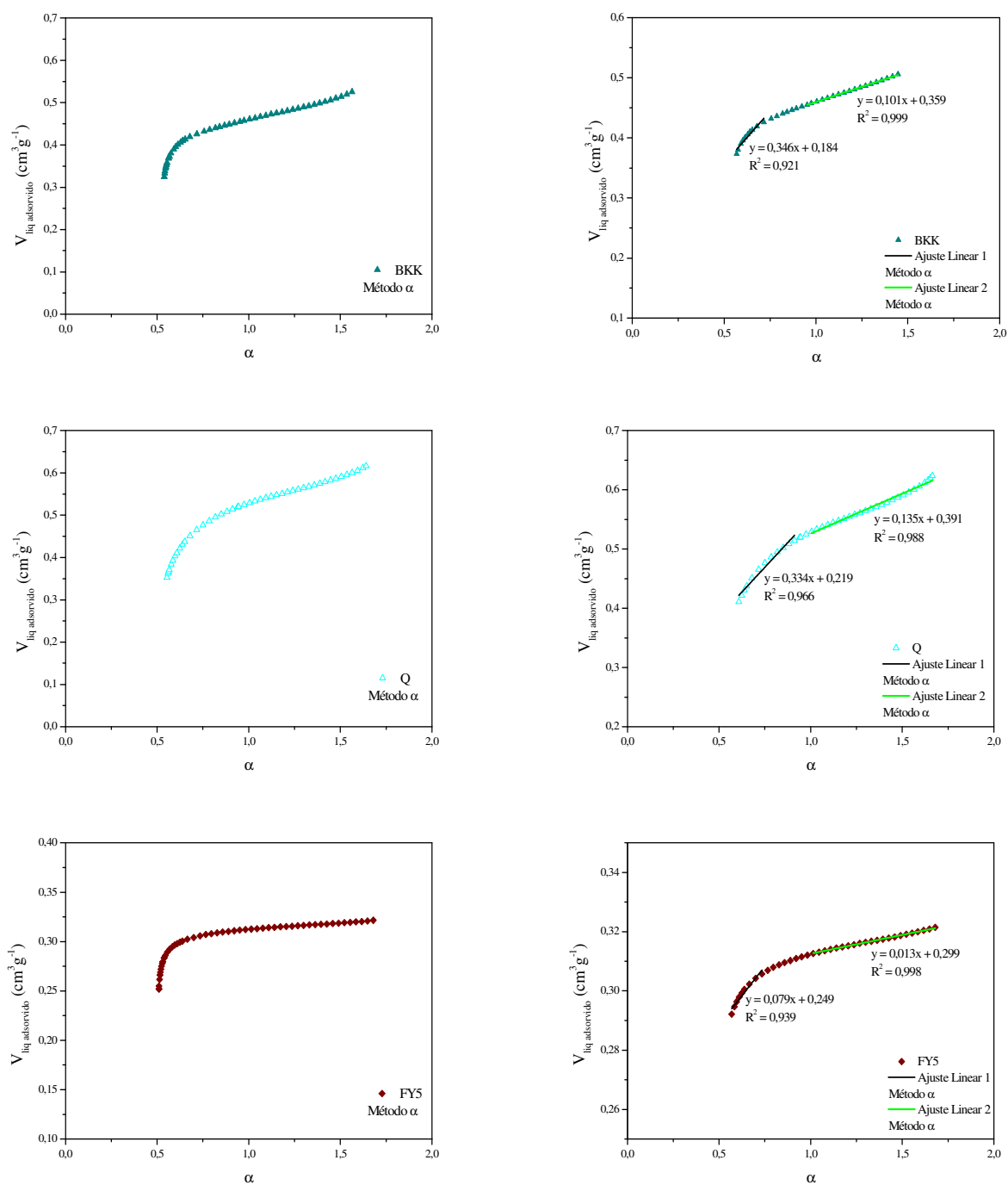


Figura 7.8: Método α e respectiva linearização para as amostras BKK, Q e FY 5 (N_2)

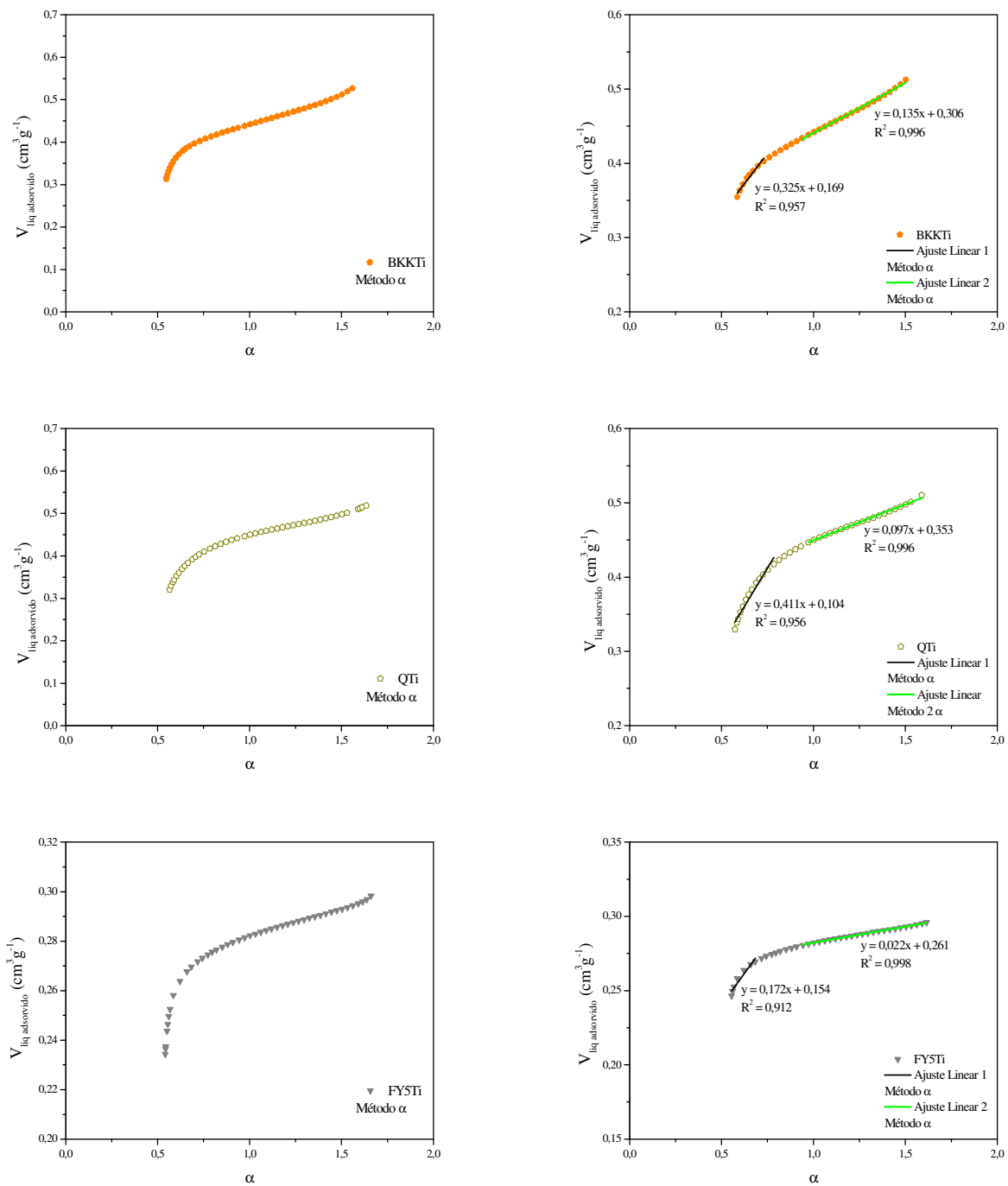


Figura 7.9: Método α e respectiva linearização para as amostras BKKTi, QTi e FY5Ti (N_2)

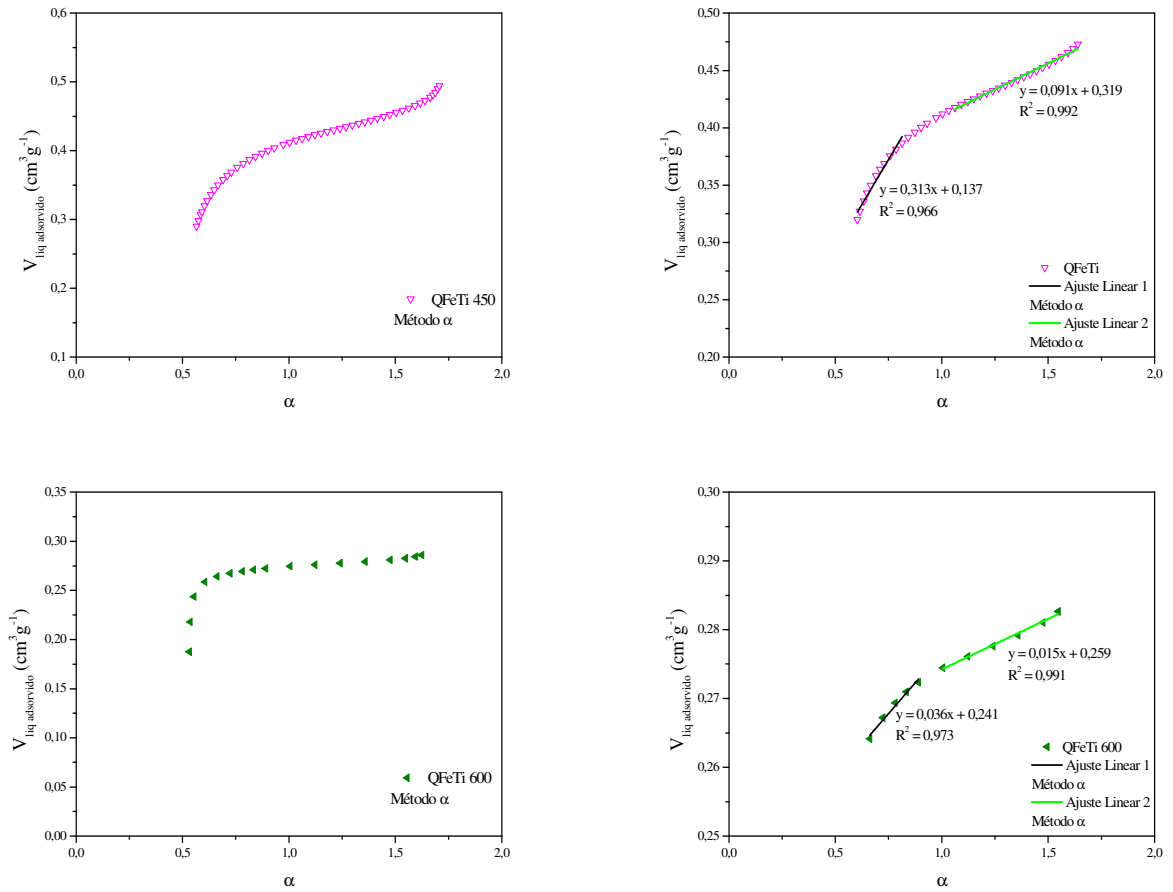


Figura 7.10: Método α e respectiva linearização para as amostras QFeTi 450 e QFeTi 600 (N_2)

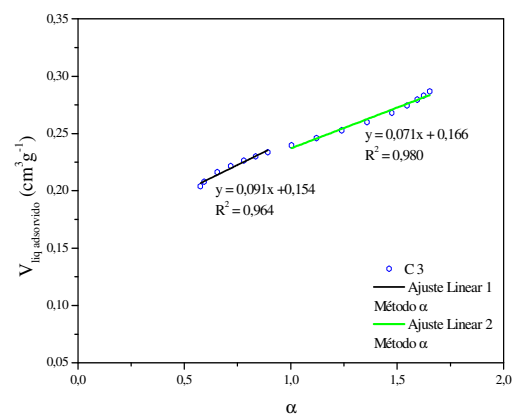
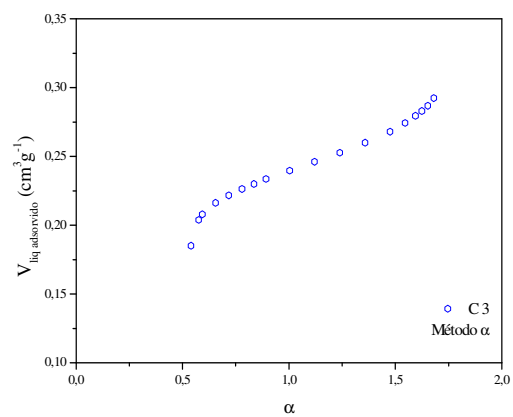
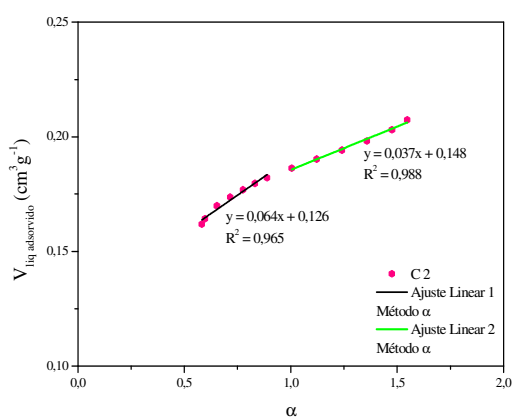
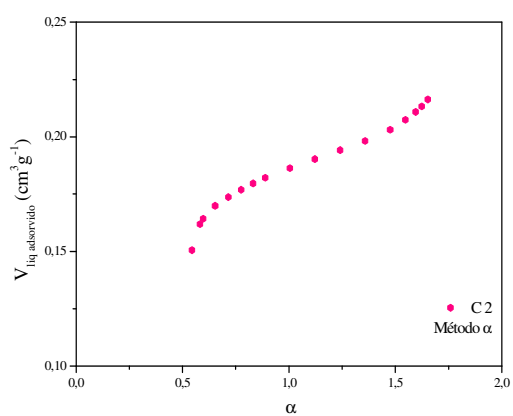
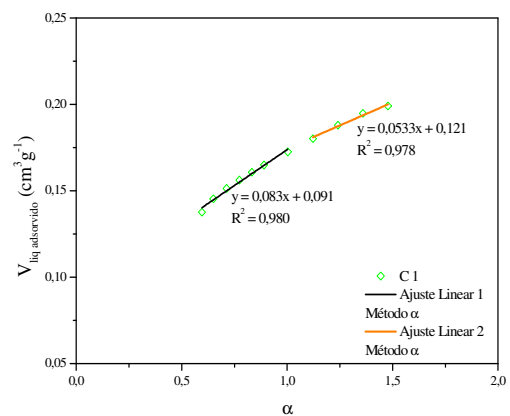
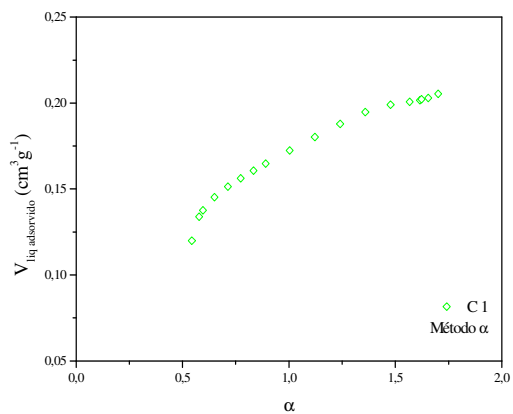


Figura 7.11: Método α e respectiva linearização para as amostras C 1, C 2 e C 3 (N_2)

7.5. Método t e respectiva linearização (N₂)

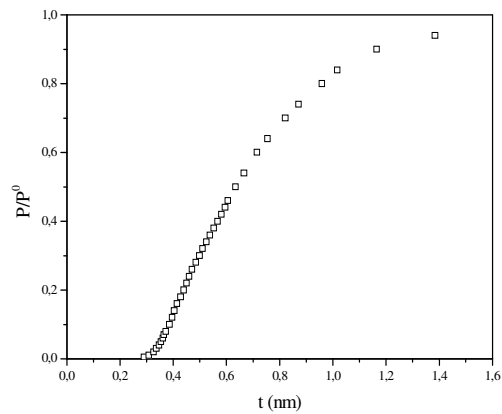


Figura 7.12: Isotérmica padrão Método t

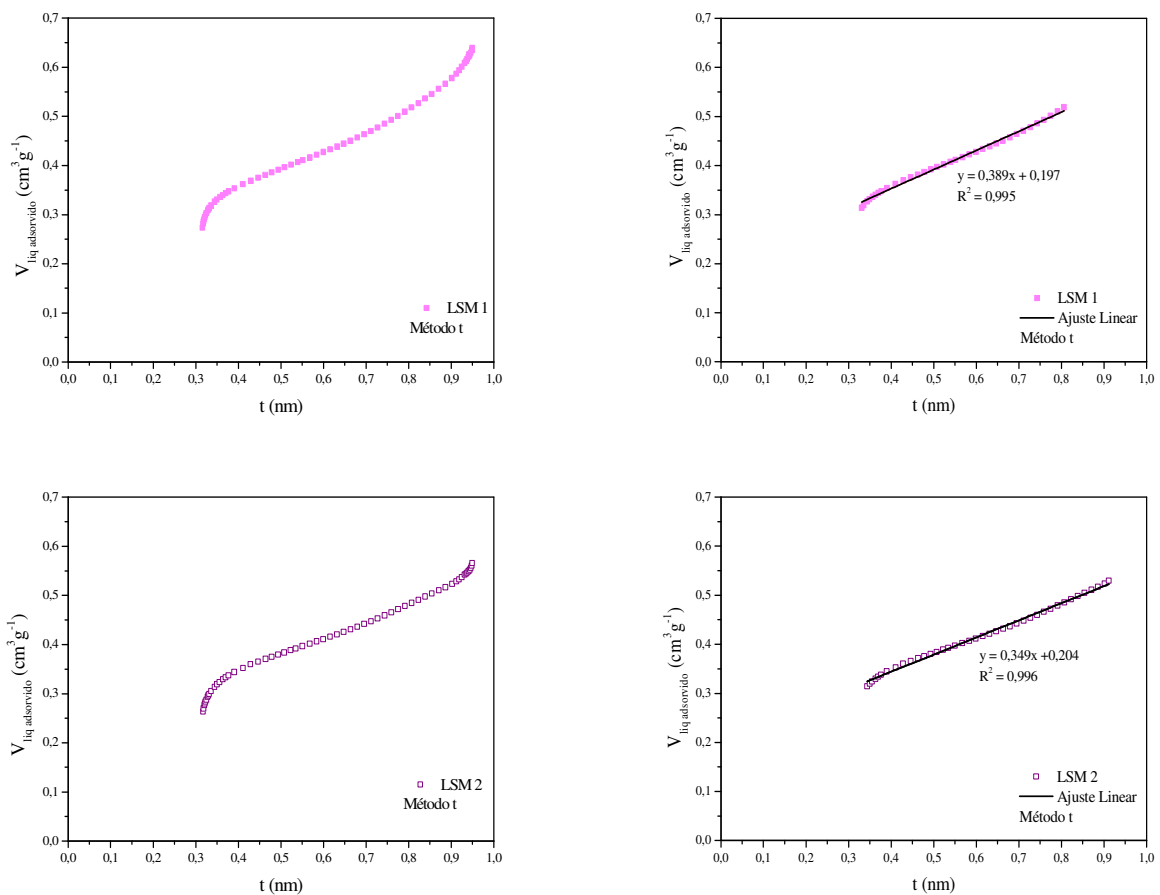


Figura 7.13: Método t e respectiva linearização para as amostras LSM 1 e LSM 2 (N₂)

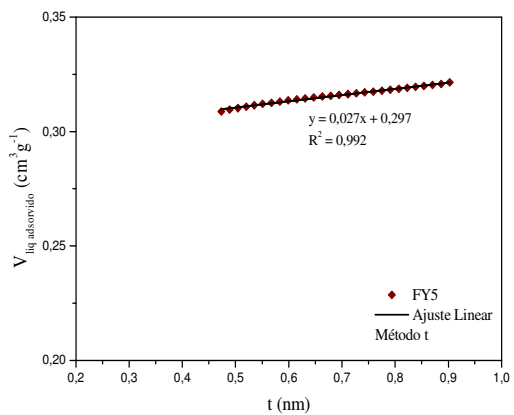
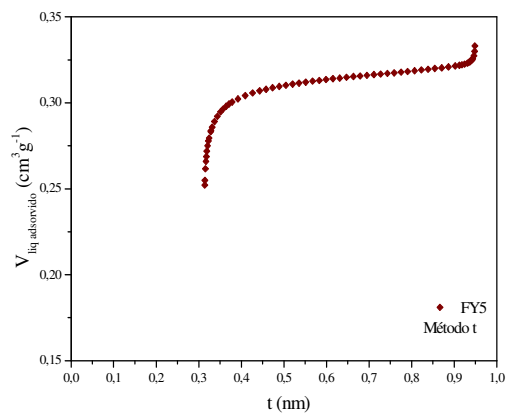
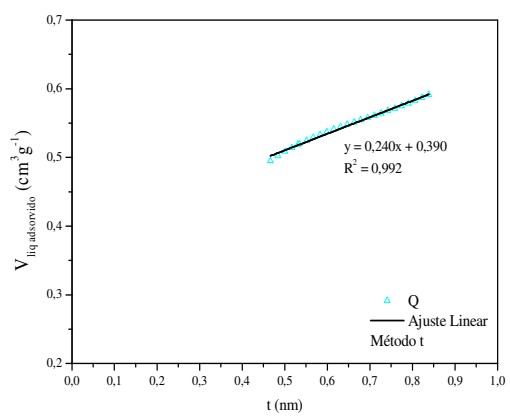
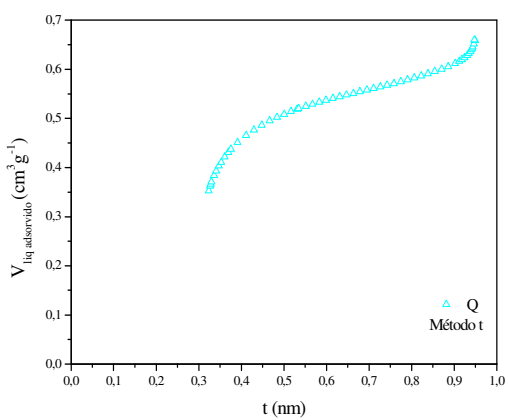
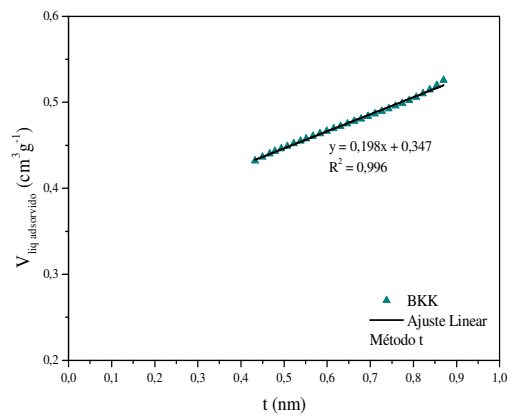
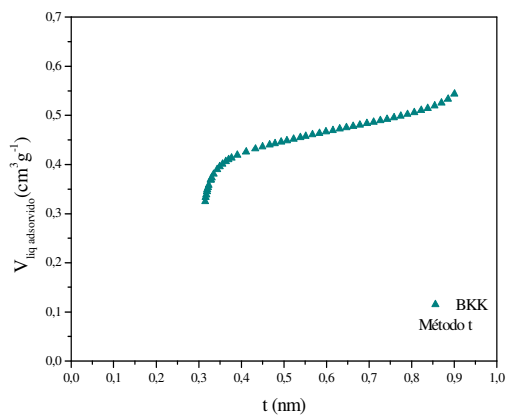


Figura 7.14: Método t e respectiva linearização para as amostras BKK, Q e FY 5 (N₂)

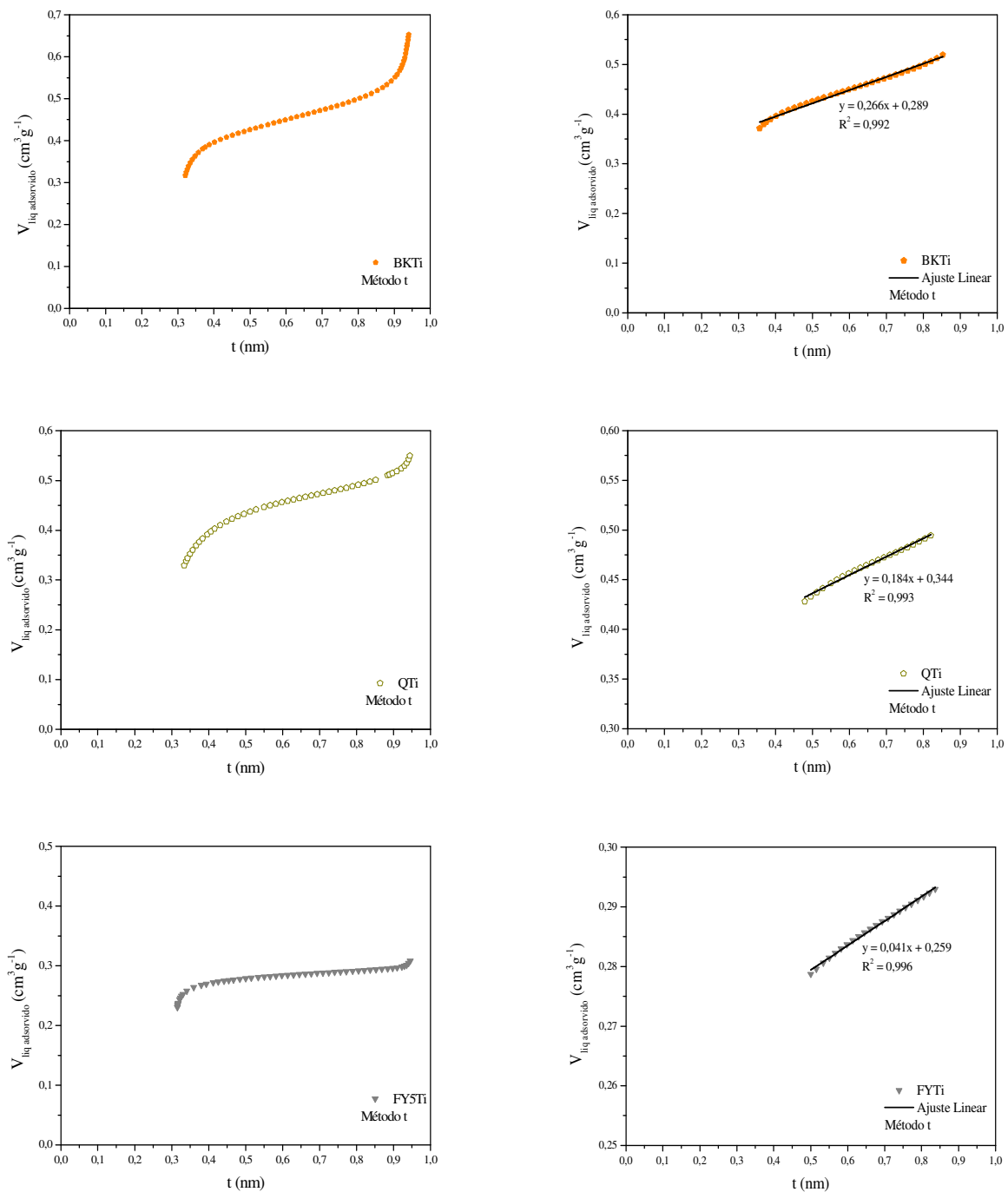


Figura 7.15: Método t e respectiva linearização para as amostras BKTi, QTl e FY5Ti (N_2)

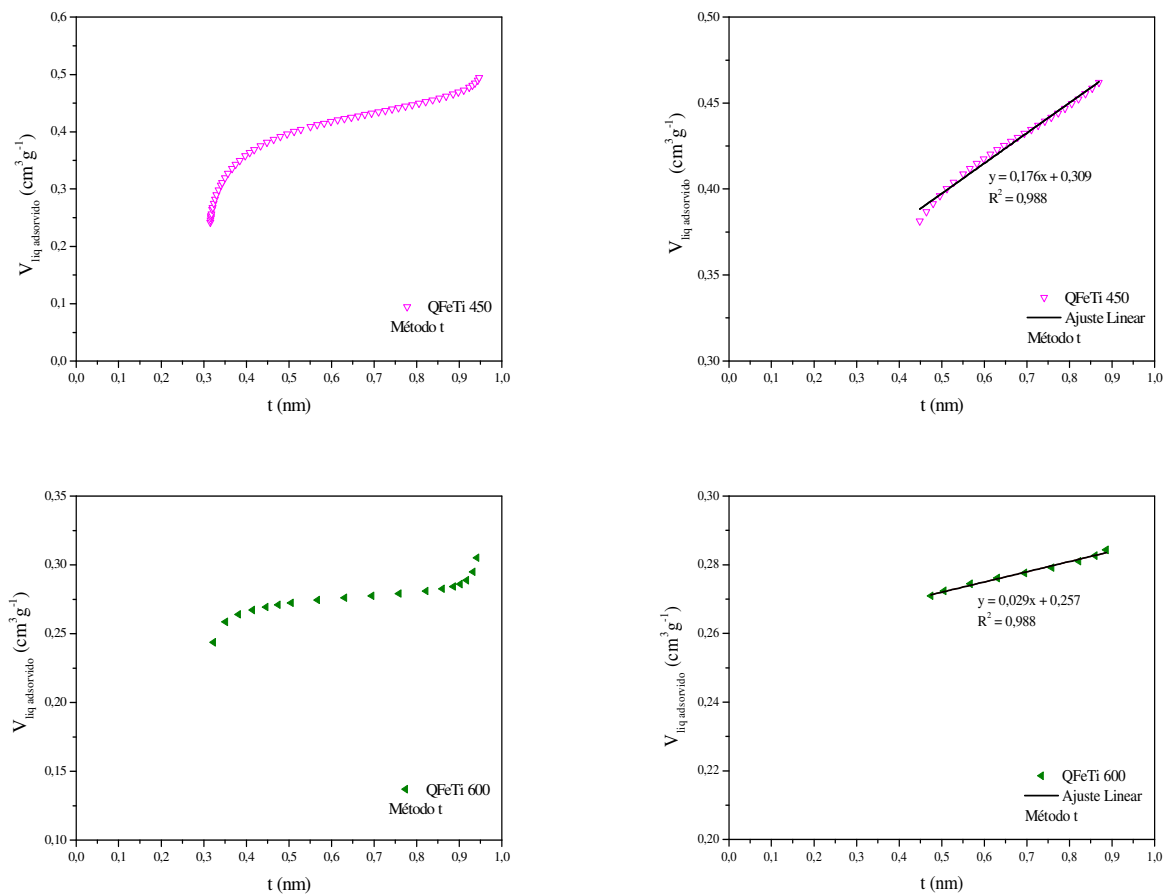


Figura 7.16: Método t e respectiva linearização para as amostras QFeTi 450 e QFeTi 600 (N_2)

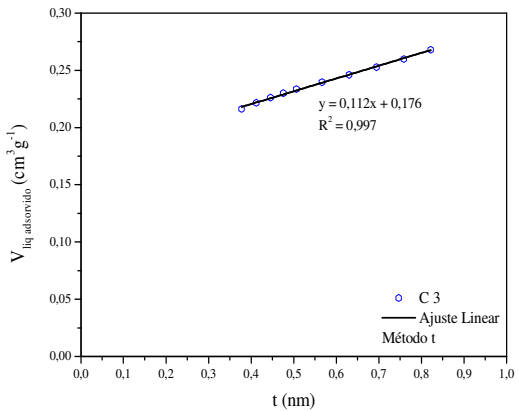
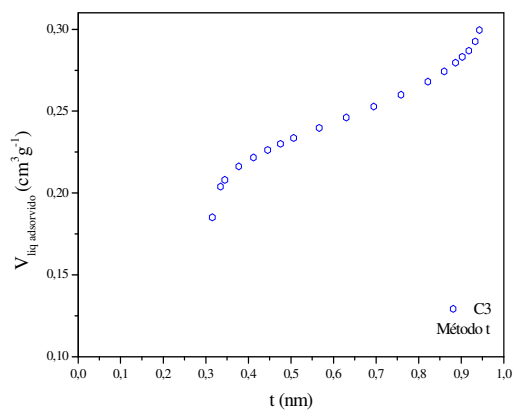
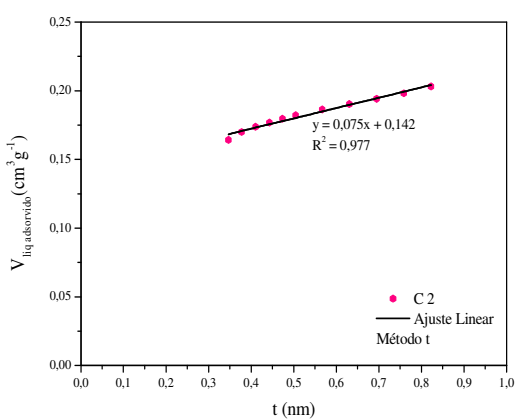
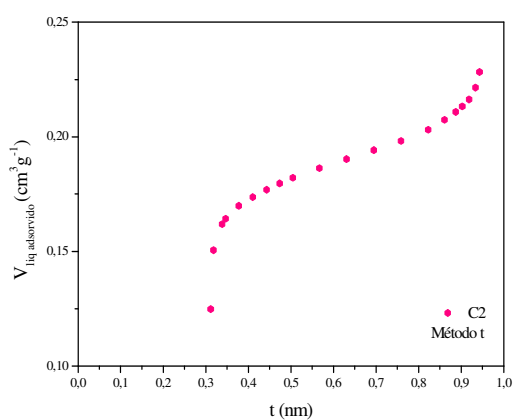
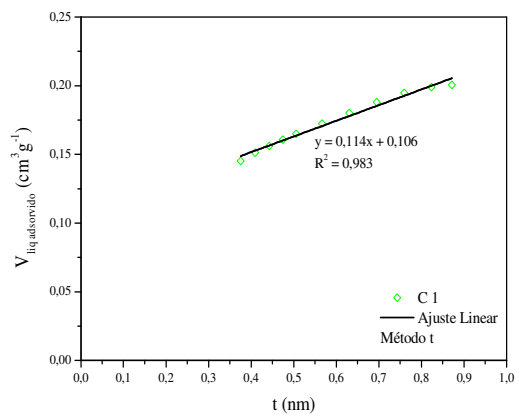
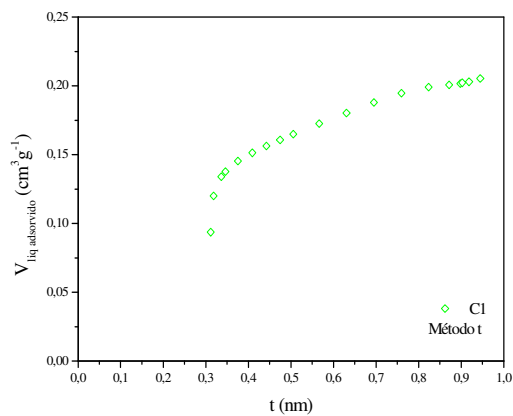


Figura 7.17: Método t e respectiva linearização para as amostras C 1, C 2 e C 3 (N₂)

7.6. Método D.R. e respectiva linearização (CO₂)

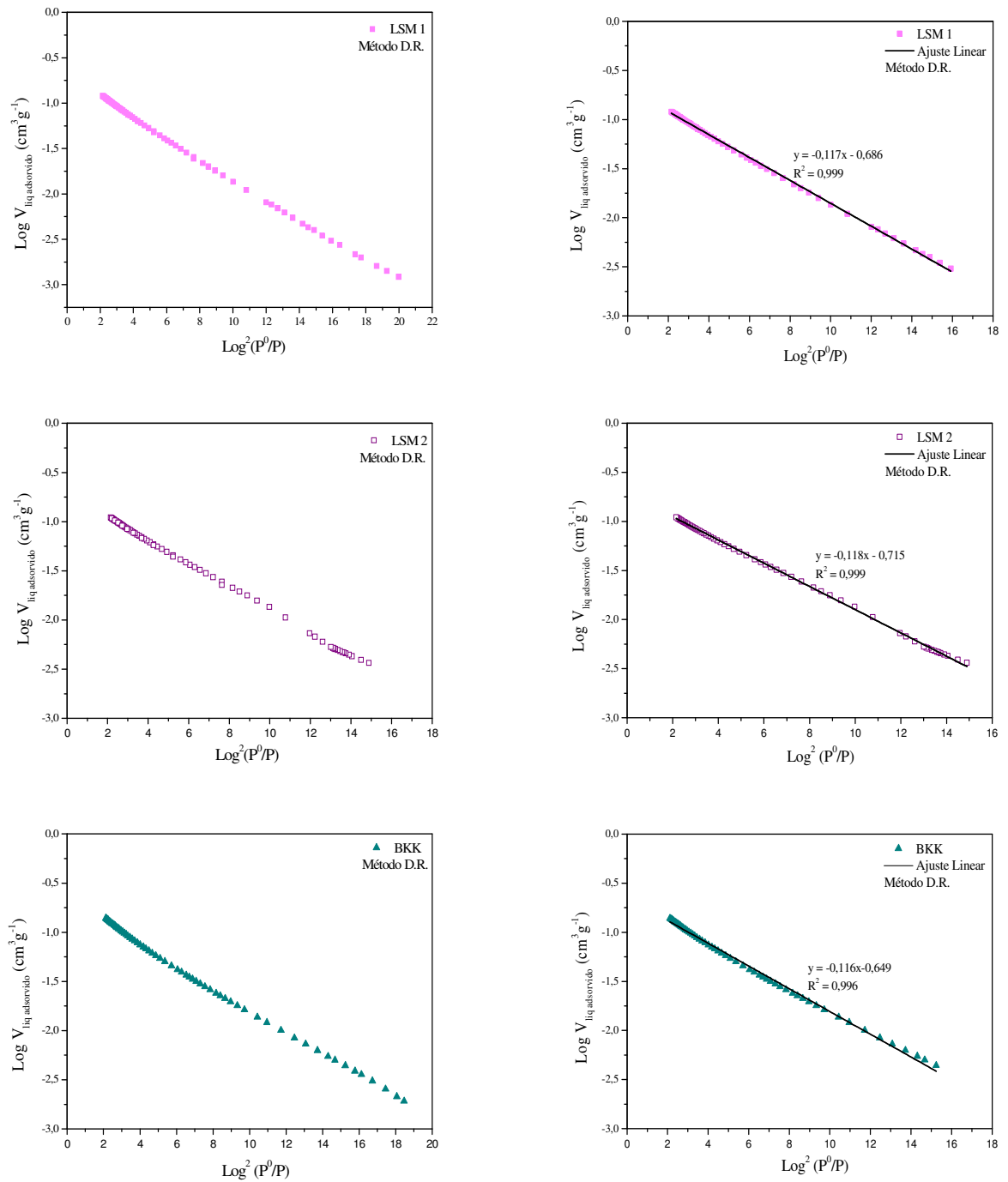


Figura 7.18: Método D.R. e respectiva linearização para as amostras LSM 1, LSM 2 e BKK (CO₂)

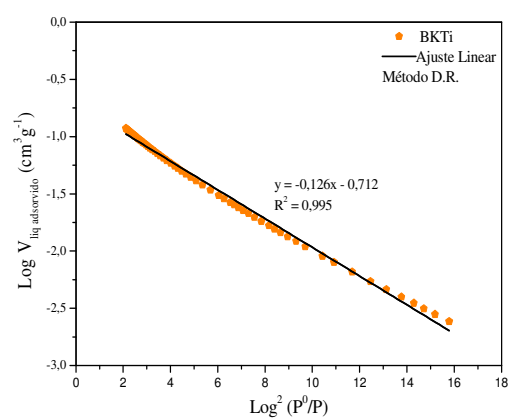
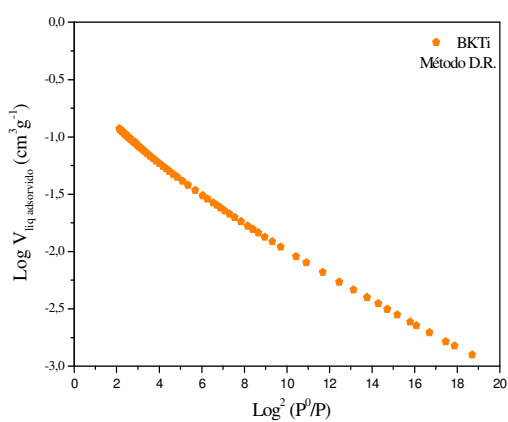
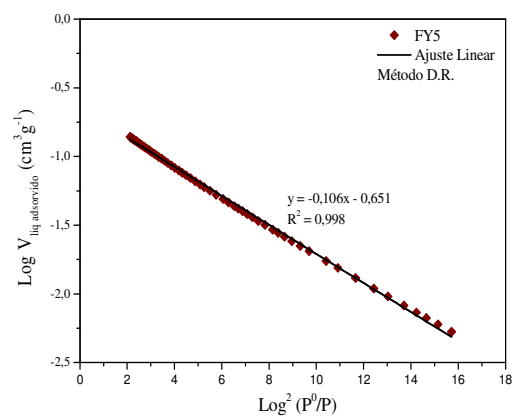
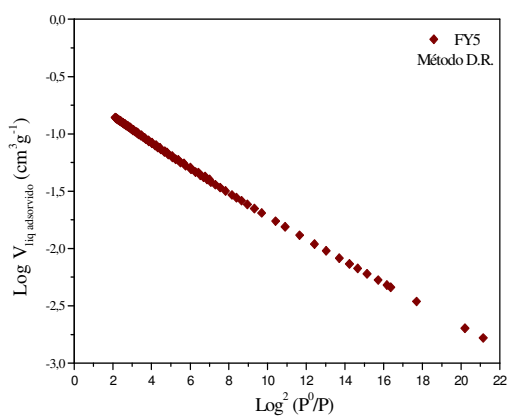
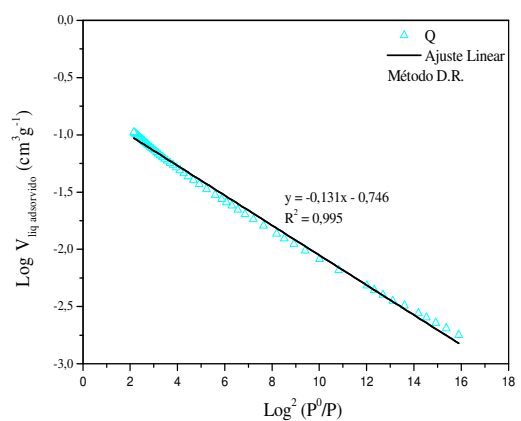
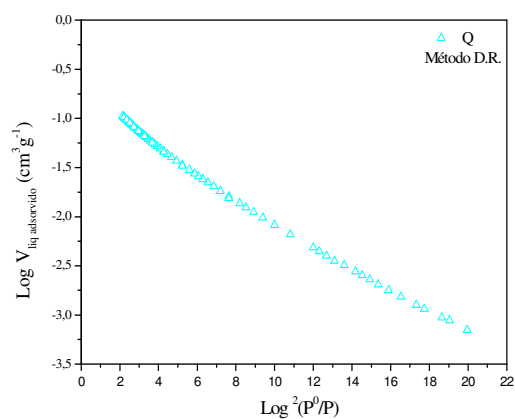


Figura 7.19: Método D.R. e respectiva linearização para as amostras Q, FY 5 e BKTi (CO_2)

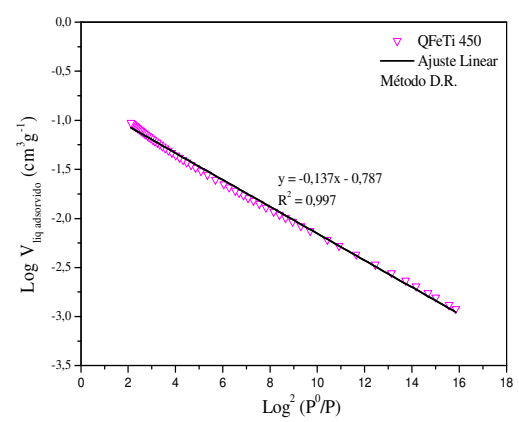
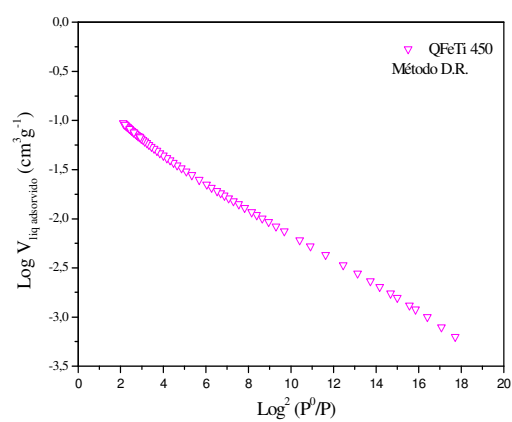
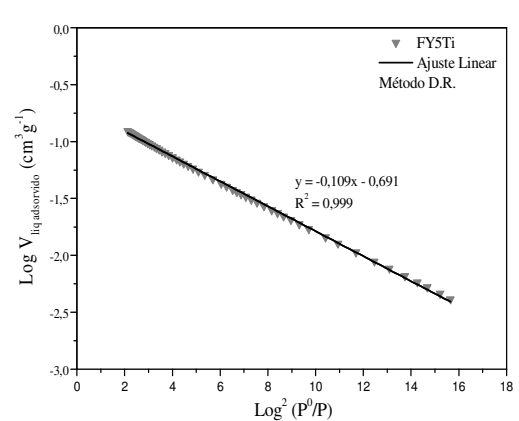
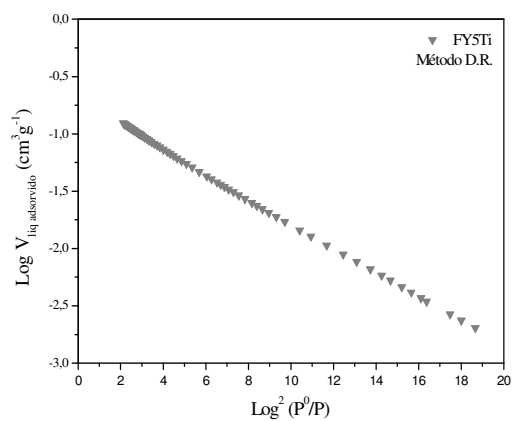
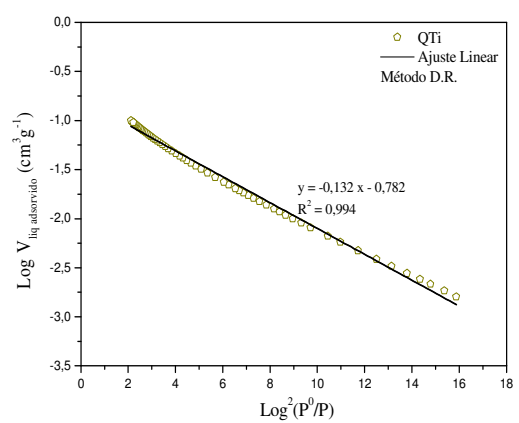
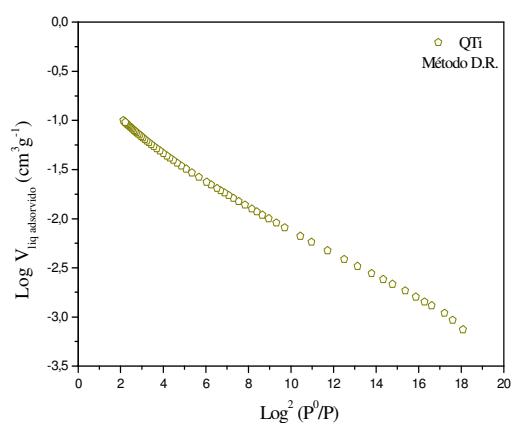


Figura 7.20: Método D.R. e respectiva linearização para as amostras QTí, FY5Ti e QFeTi 600 (CO₂)

7.7. Desconvoluções dos espectros de TPD

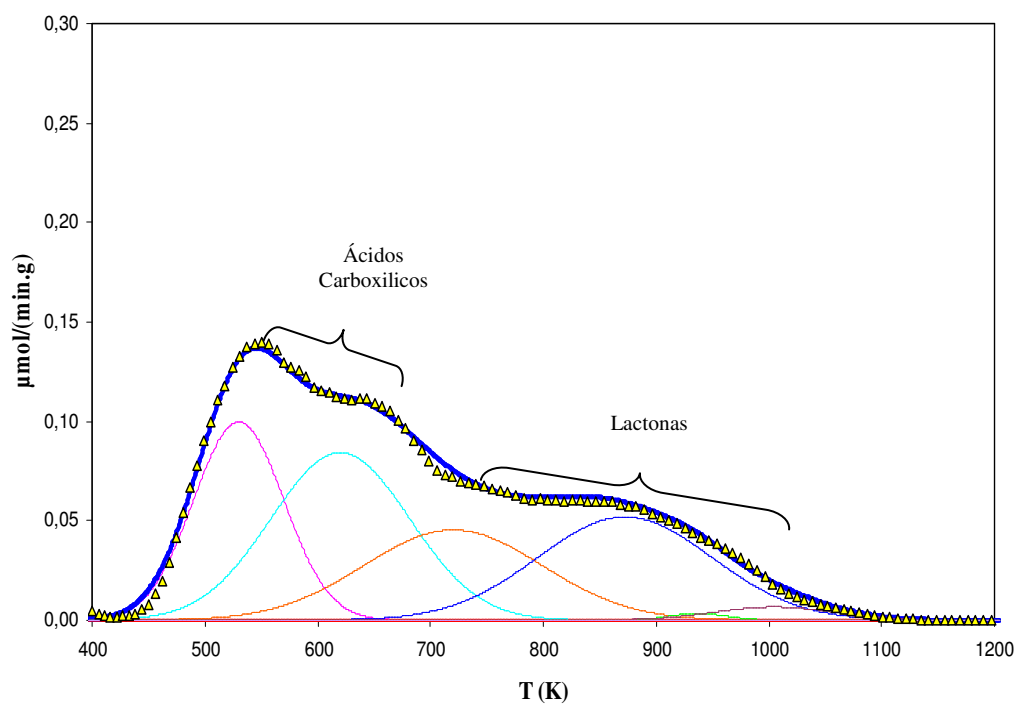


Figura 7.21: Desconvolução do espectro de TPD da amostra LSM 2 – evolução CO₂

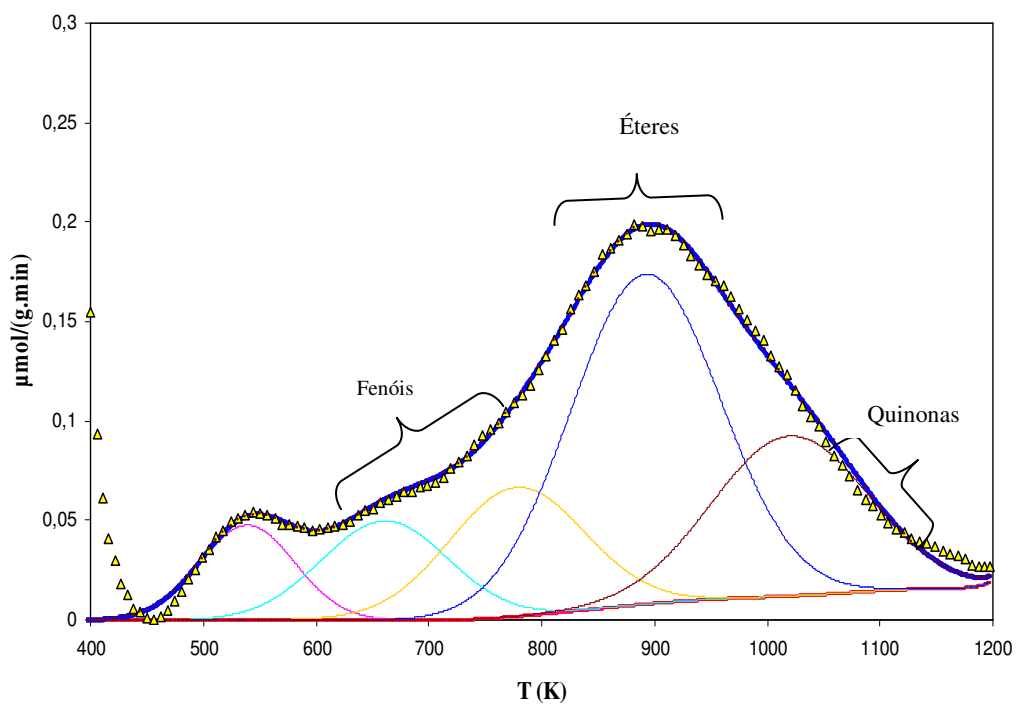


Figura 7.22: Desconvolução do espectro de TPD da amostra LSM 2 – evolução CO

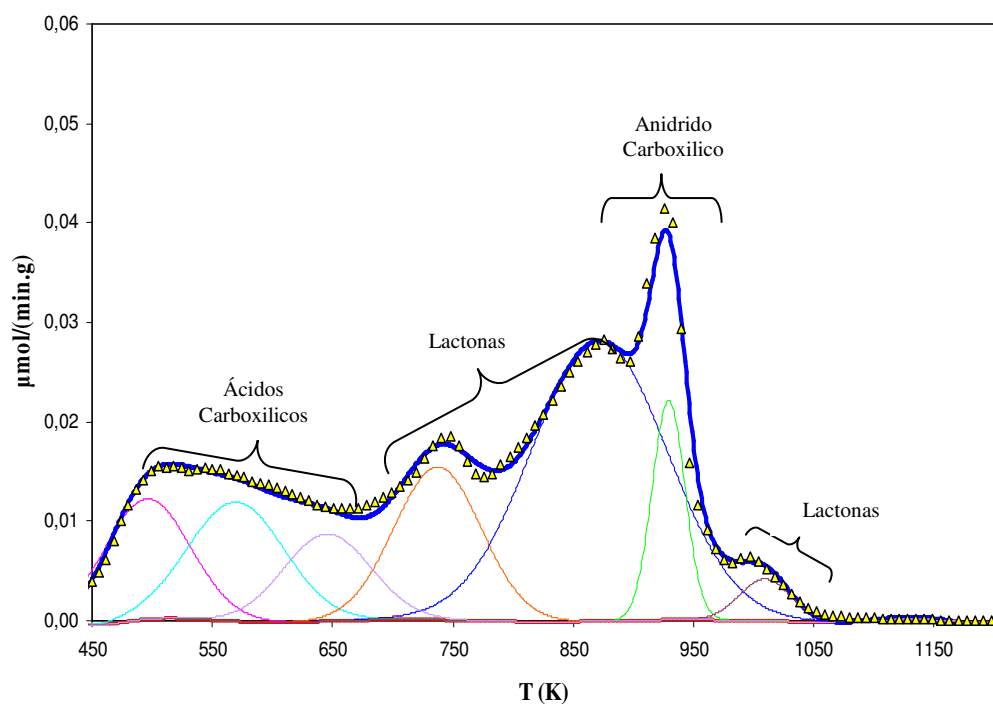


Figura 7.23: Desconvolução do espectro de TPD da amostra BKK – evolução CO_2

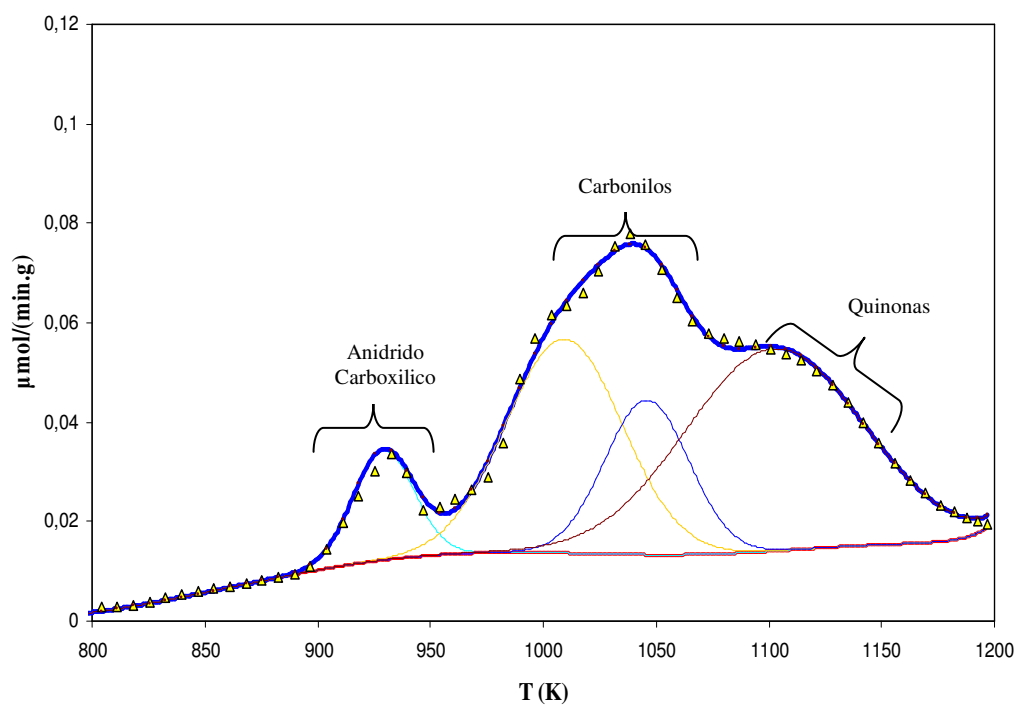


Figura 7.24: Desconvolução do espectro de TPD da amostra BKK – evolução CO

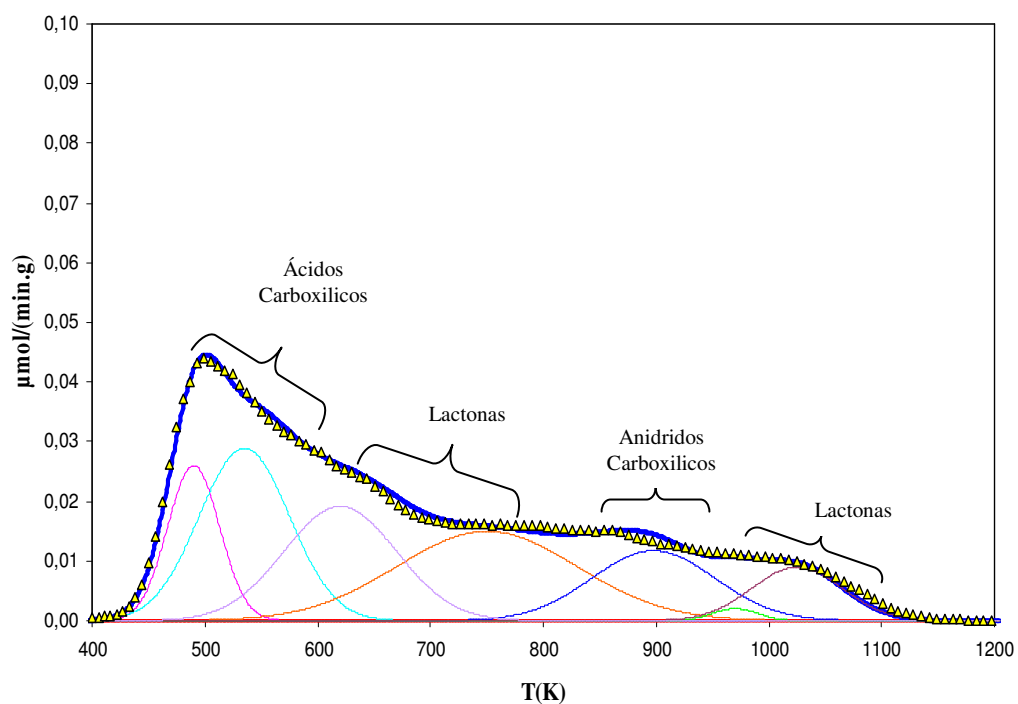


Figura 7.25: Desconvolução do espectro de TPD da amostra FY 5 – evolução CO_2

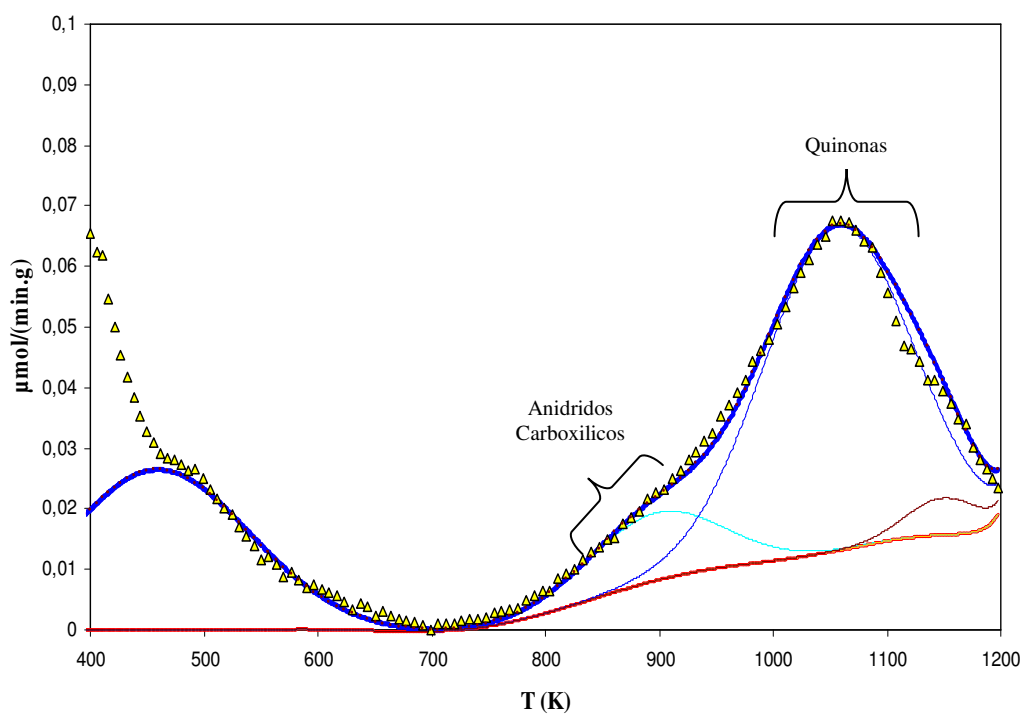


Figura 7.26: Desconvolução do espectro de TPD da amostra FY 5 – evolução CO

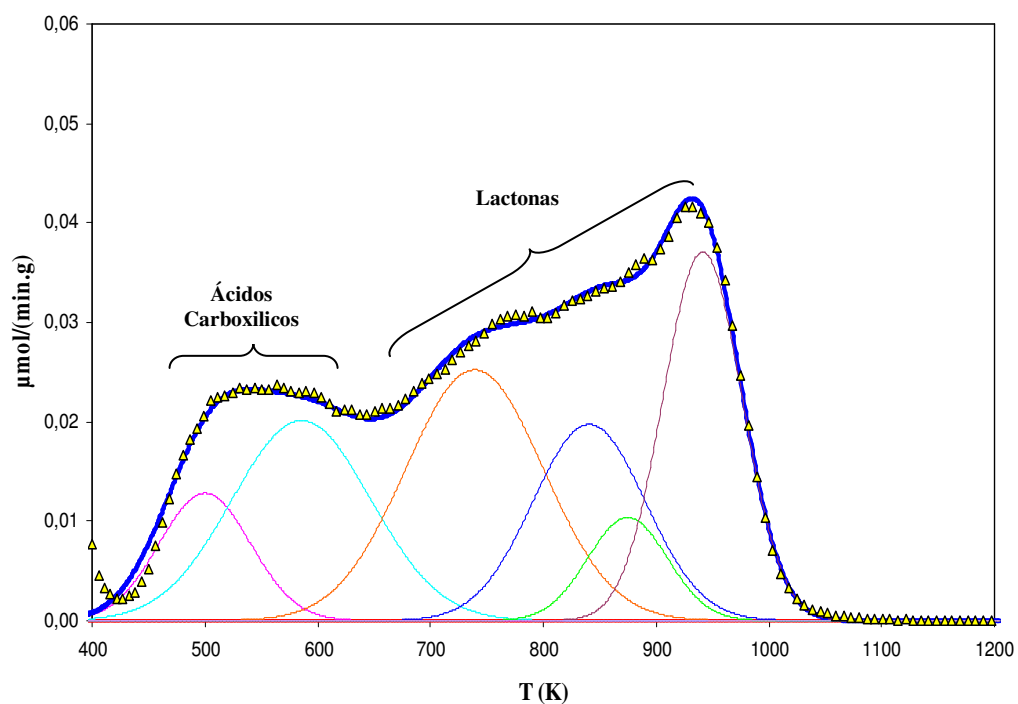


Figura 7.27: Desconvolução do espectro de TPD da amostra C 1 – evolução CO_2

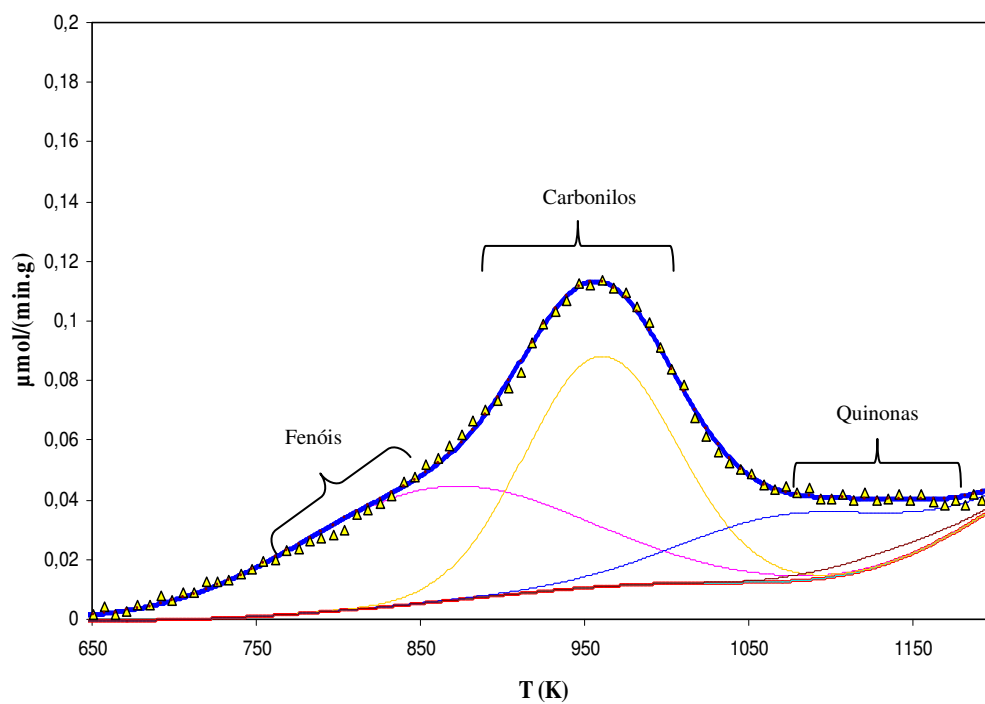


Figura 7.28: Desconvolução do espectro de TPD da amostra C 1 – evolução CO

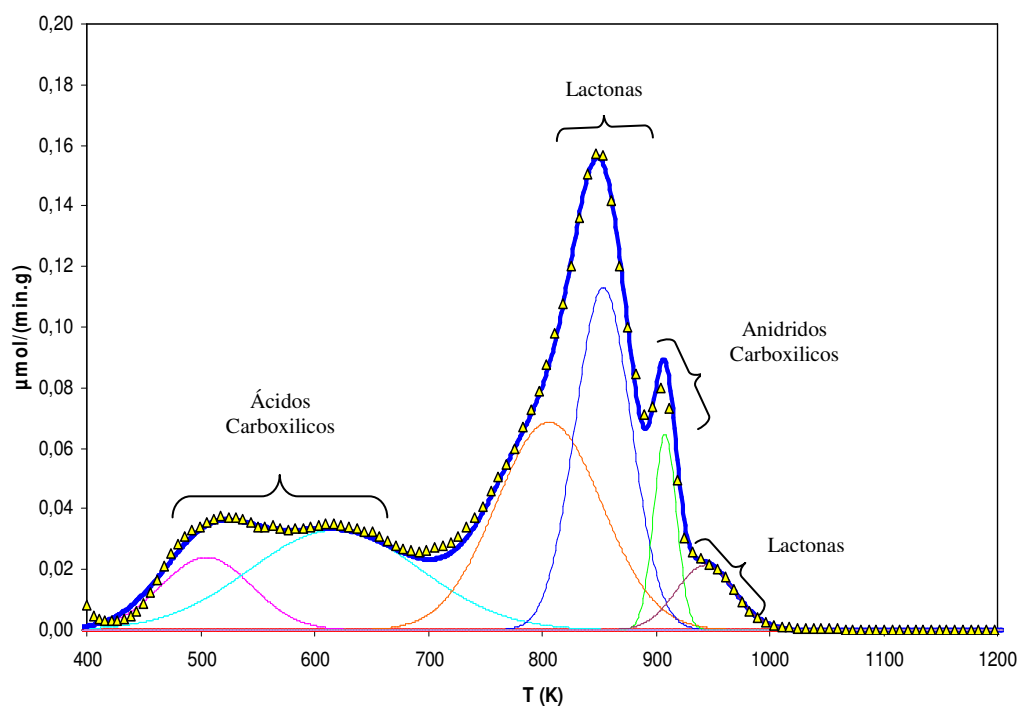


Figura 7.29: Desconvolução do espectro de TPD da amostra C 2 – evolução CO_2

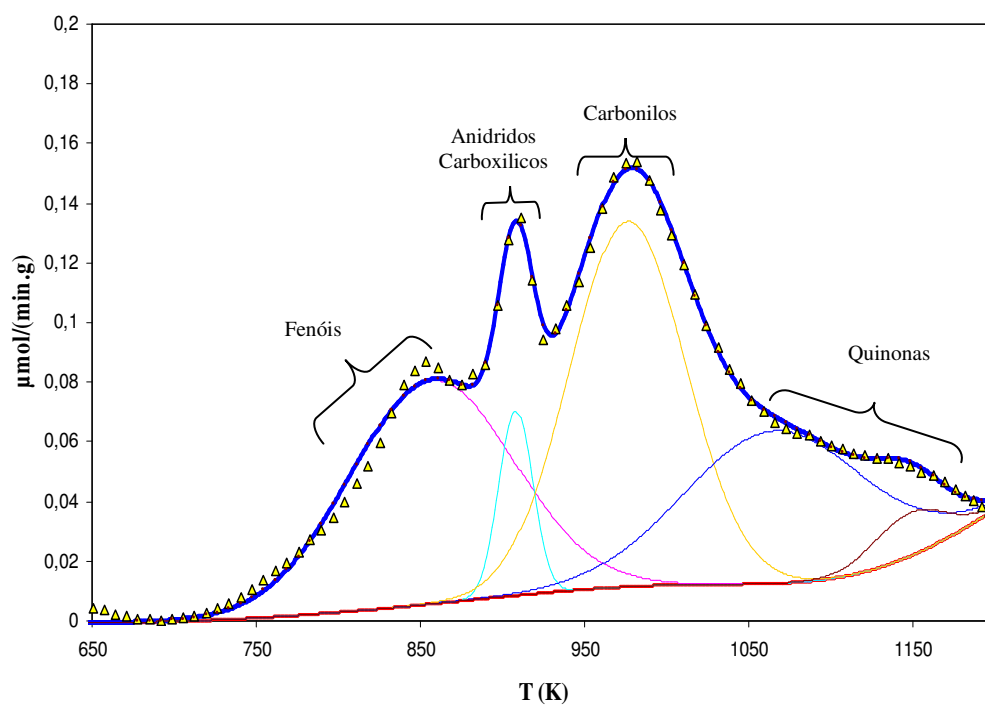


Figura 7.30: Desconvolução do espectro de TPD da amostra C 2 – evolução CO

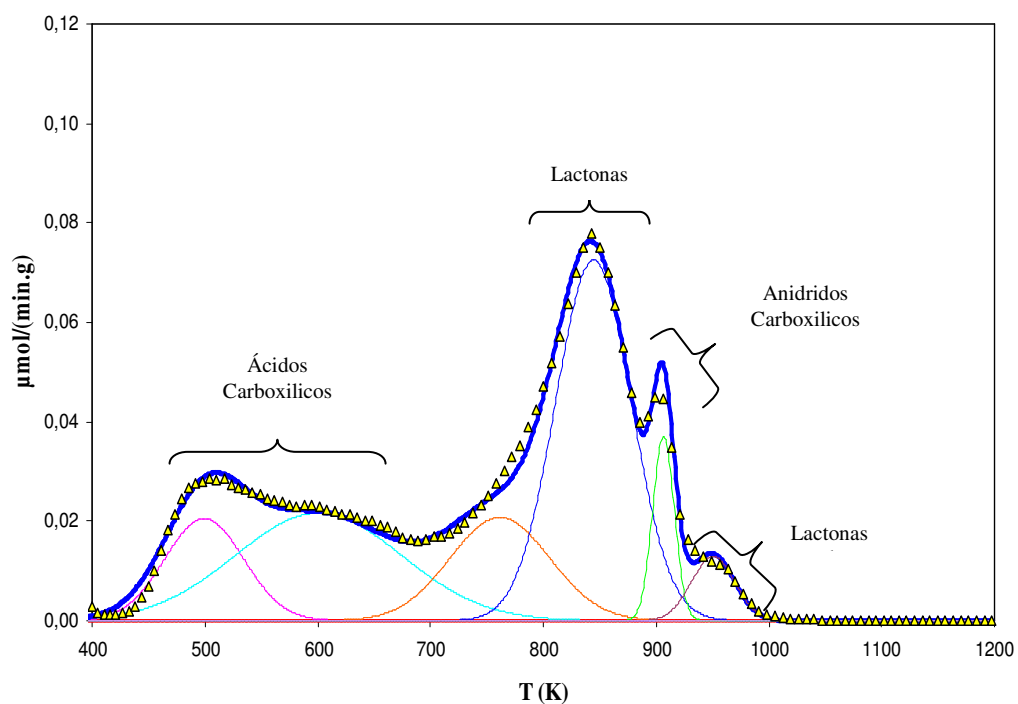


Figura 7.31: Desconvolução do espectro de TPD da amostra C 3 – evolução CO_2

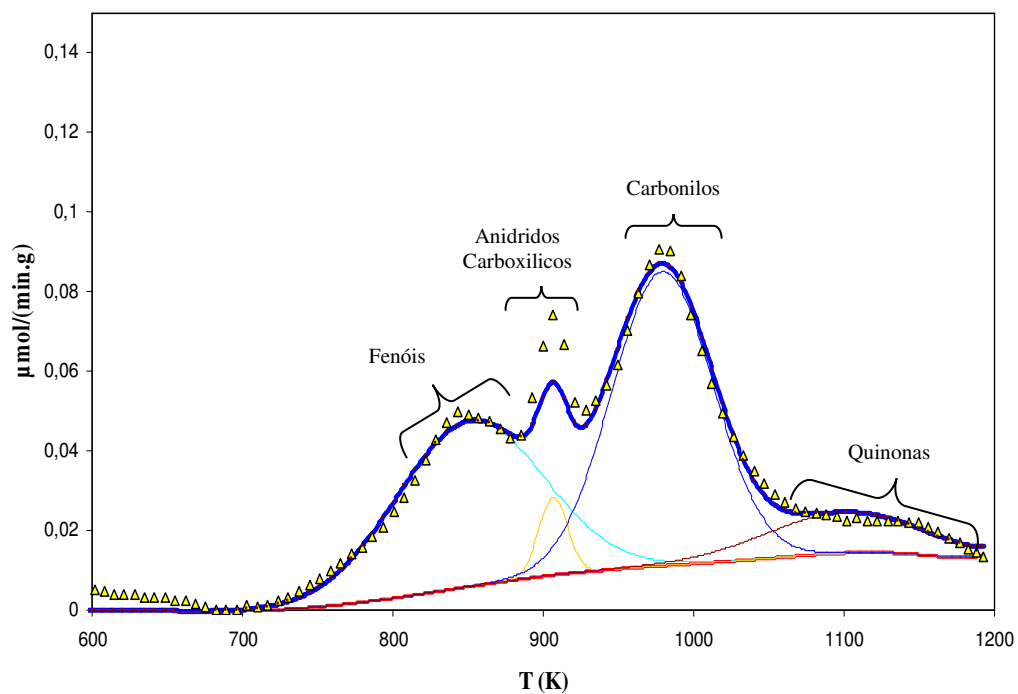














Figura 7.32: Desconvolução do espectro de TPD da amostra C 3 – evolução CO

7.8. Cinzas das amostras de carvões

Tabela 7.13: Cinzas das amostras de carvão

Cinza	Designação Carvão	% Humidade	% Cinzas
	LSM 1	6,70	1,39
	LSM 2	15,13	1,21
	BKK	15,74	5,89
	Q	4,96	10,80
	FY5	6,31	2,99
	C 1	10,08	6,36
	C 2	8,59	17,89

Cinza	Designação Carvão	% Humidade	% Cinzas
	C 3	8,90	16,18
	BKTi	0,32	14,99
	QTti	0,39	17,72
	FY5Ti	1,95	8,77
	QFeTi 450	1,03	21,28

7.9. Linearizações do Modelo Cinético de Pseudo 2ª ordem

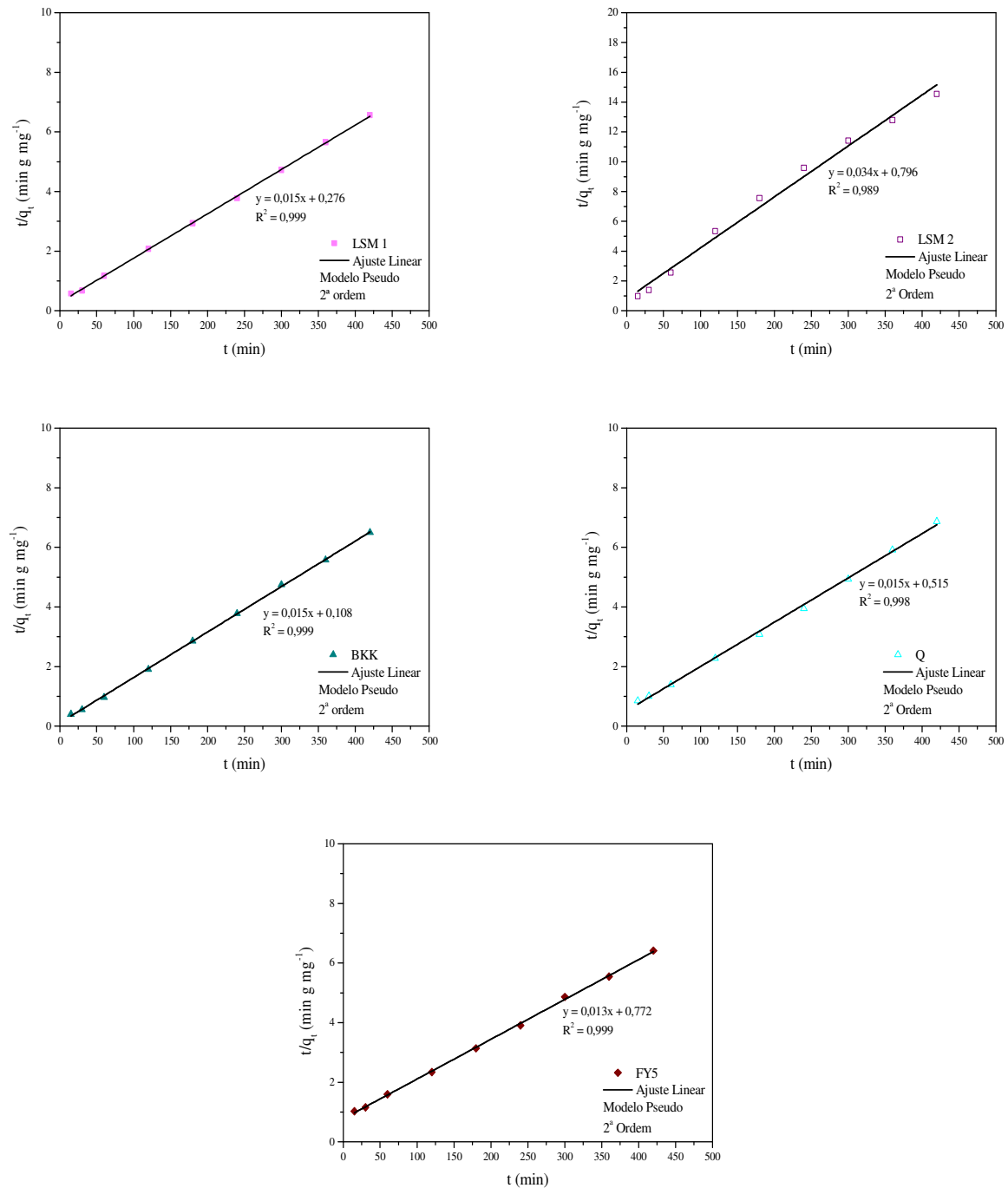


Figura 7.33: Linearizações do Modelo Cinético de Pseudo 2ª ordem para as amostras LSM 1, LSM 2, BKK, Q e FY 5

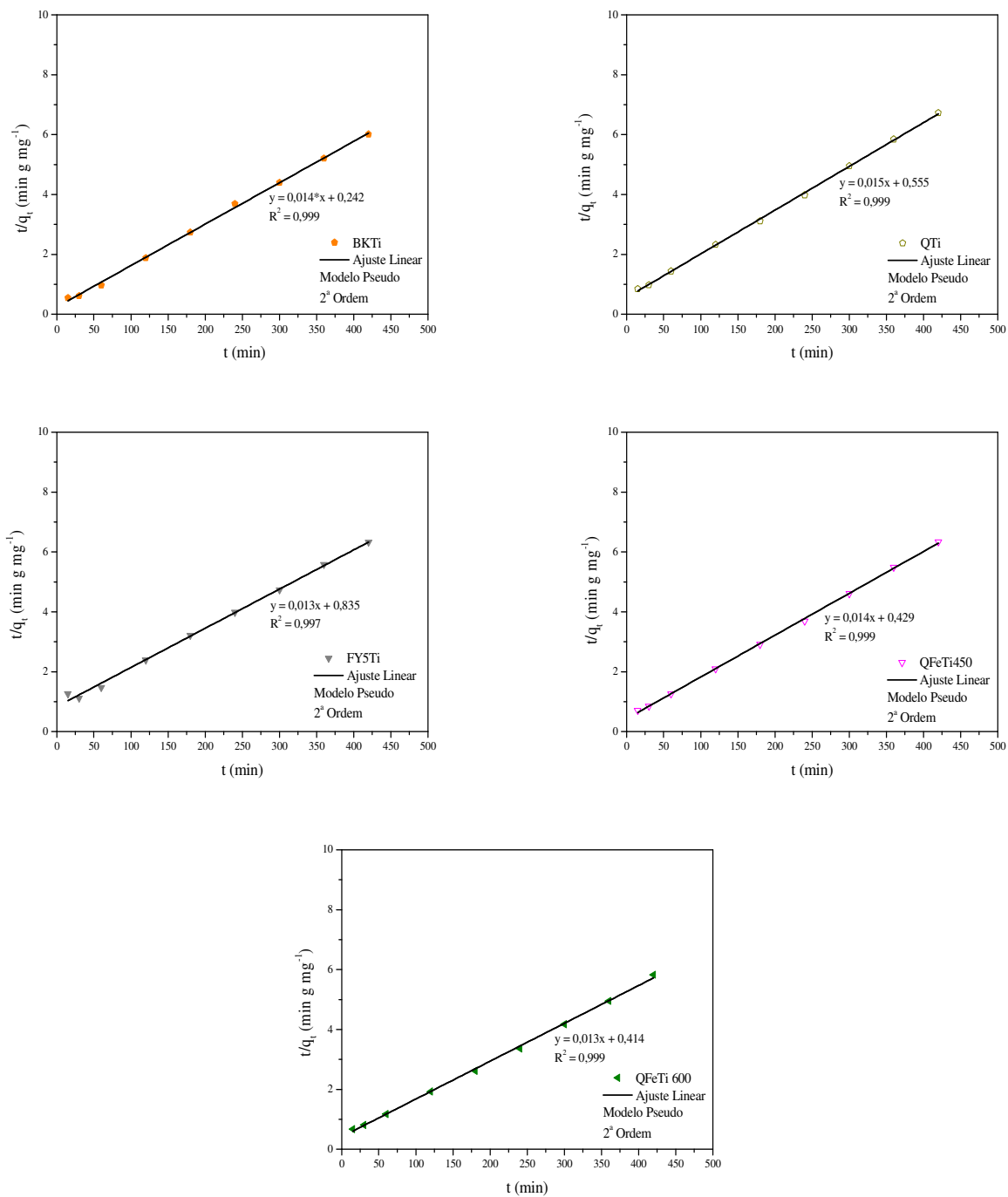


Figura 7.34: Linearizações do Modelo Cinético de Pseudo 2ª ordem para as amostras BKTi, QTti, FY5Ti, QFeTi 450 e QFeTi 600

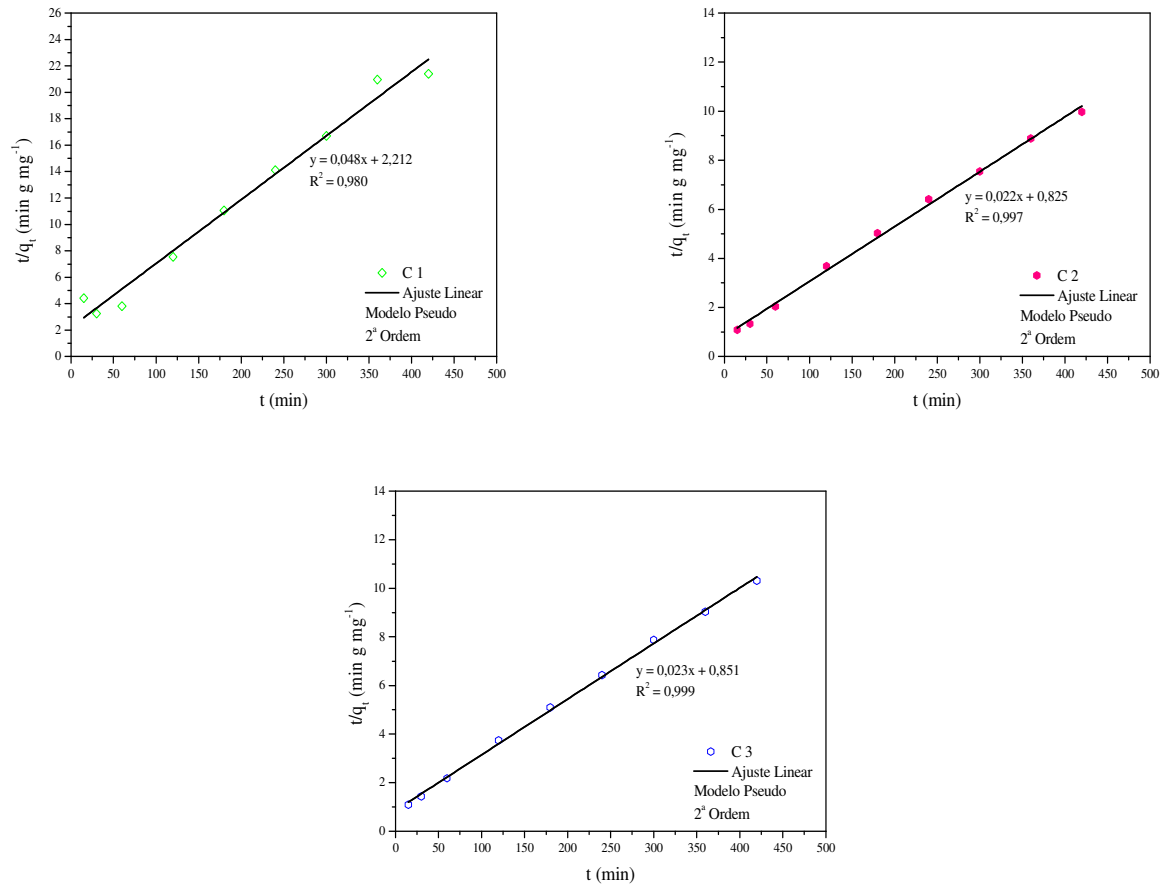


Figura 7.35: Linearizações do Modelo Cinético de Pseudo 2ª ordem para as amostras C 1, C 2 e C 3

7.10. Ajuste do Modelo Cinético de pseudo 1ª ordem

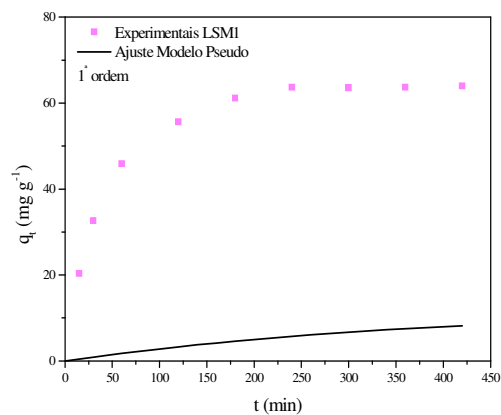


Figura 7.36: Ajuste do Modelo de Pseudo 1ª ordem para a amostra LSM 1

7.11. Ajuste não linear do Modelo Cinético de pseudo 2ª ordem

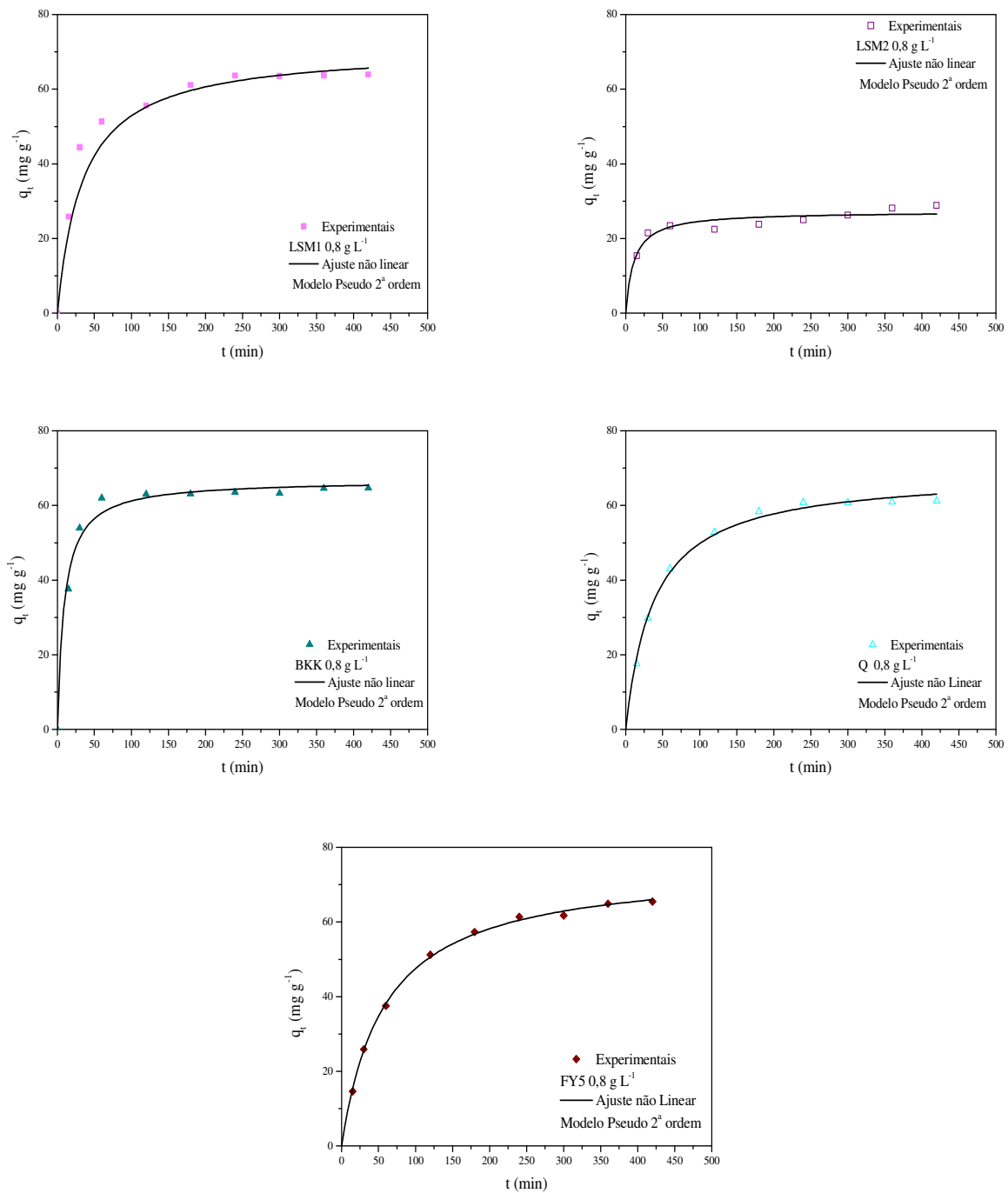


Figura 7.37: Ajuste não linear do Modelo Cinético de pseudo 2ª ordem para as amostras LSM 1, LSM2, BKK, Q e FY 5

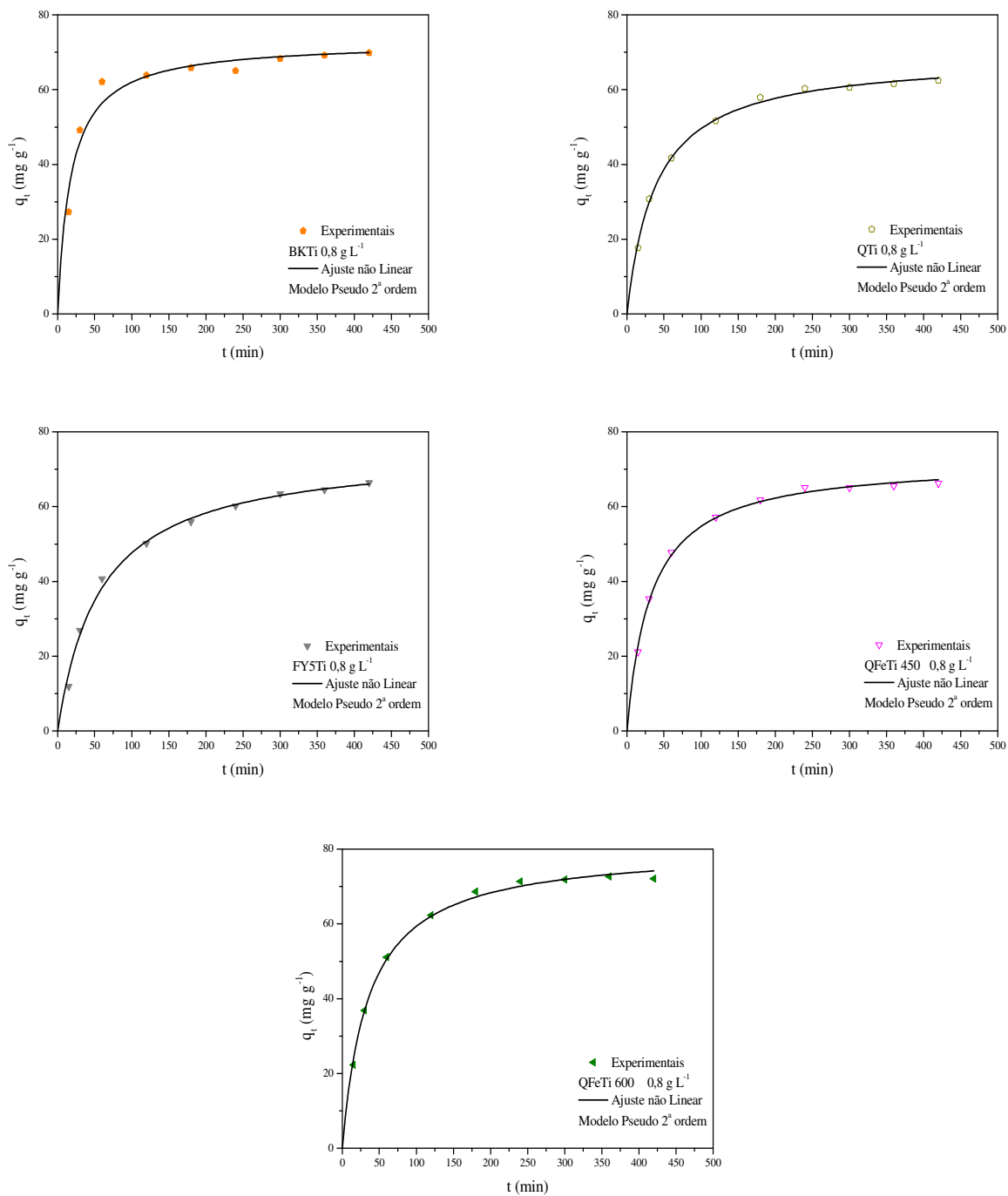


Figura 7.38: Ajuste não linear do Modelo Cinético de pseudo 2ª ordem para as amostras BKTi, QTti, FY5Ti, QFeTi 450 e QFeTi 600

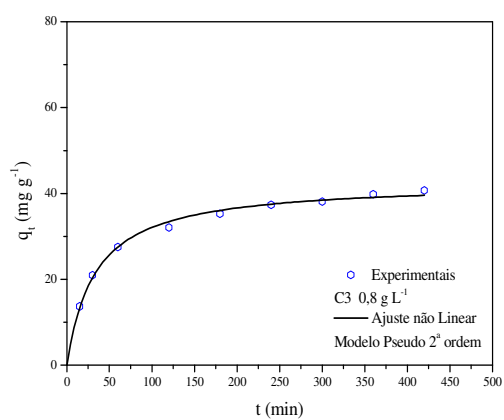
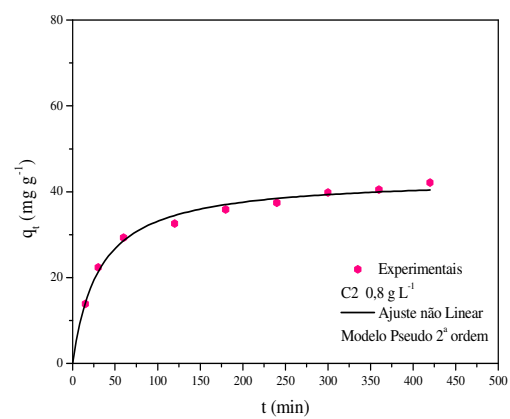
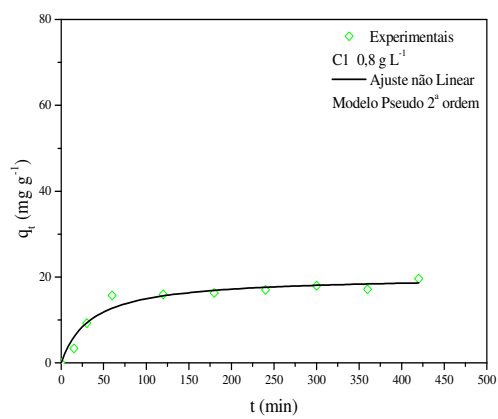


Figura 7.39: Ajuste não linear do Modelo Cinético de pseudo 2^a ordem para as amostras C 1, C 2 e C 3

7.12. Comparação dos Modelos Cinéticos pseudo 2ª ordem linear e não linear

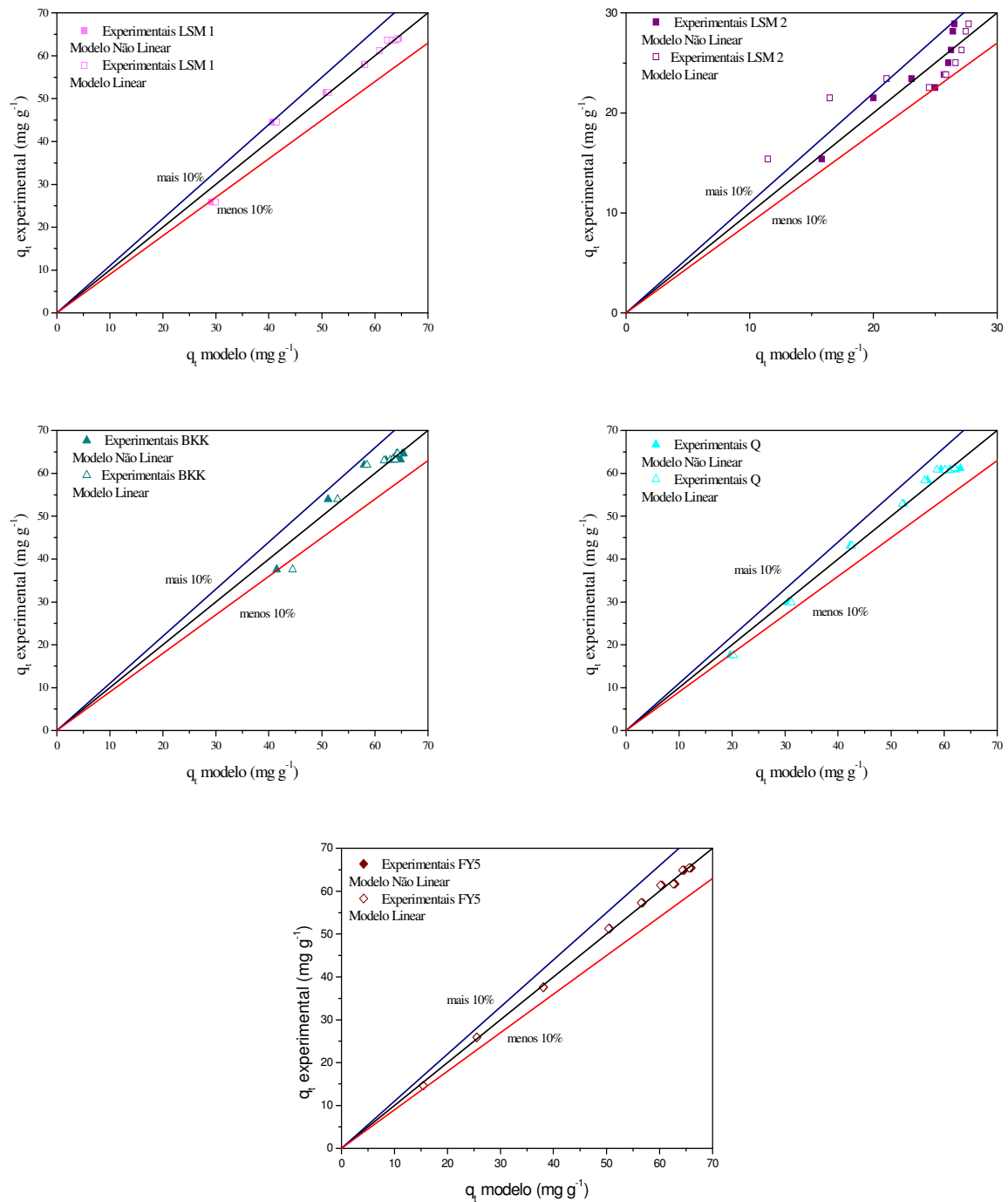


Figura 7.40: Comparação dos Modelos Cinético pseudo 2ª ordem linear e não linear para as amostras LSM 1, LSM 2, BKK, Q e FY 5

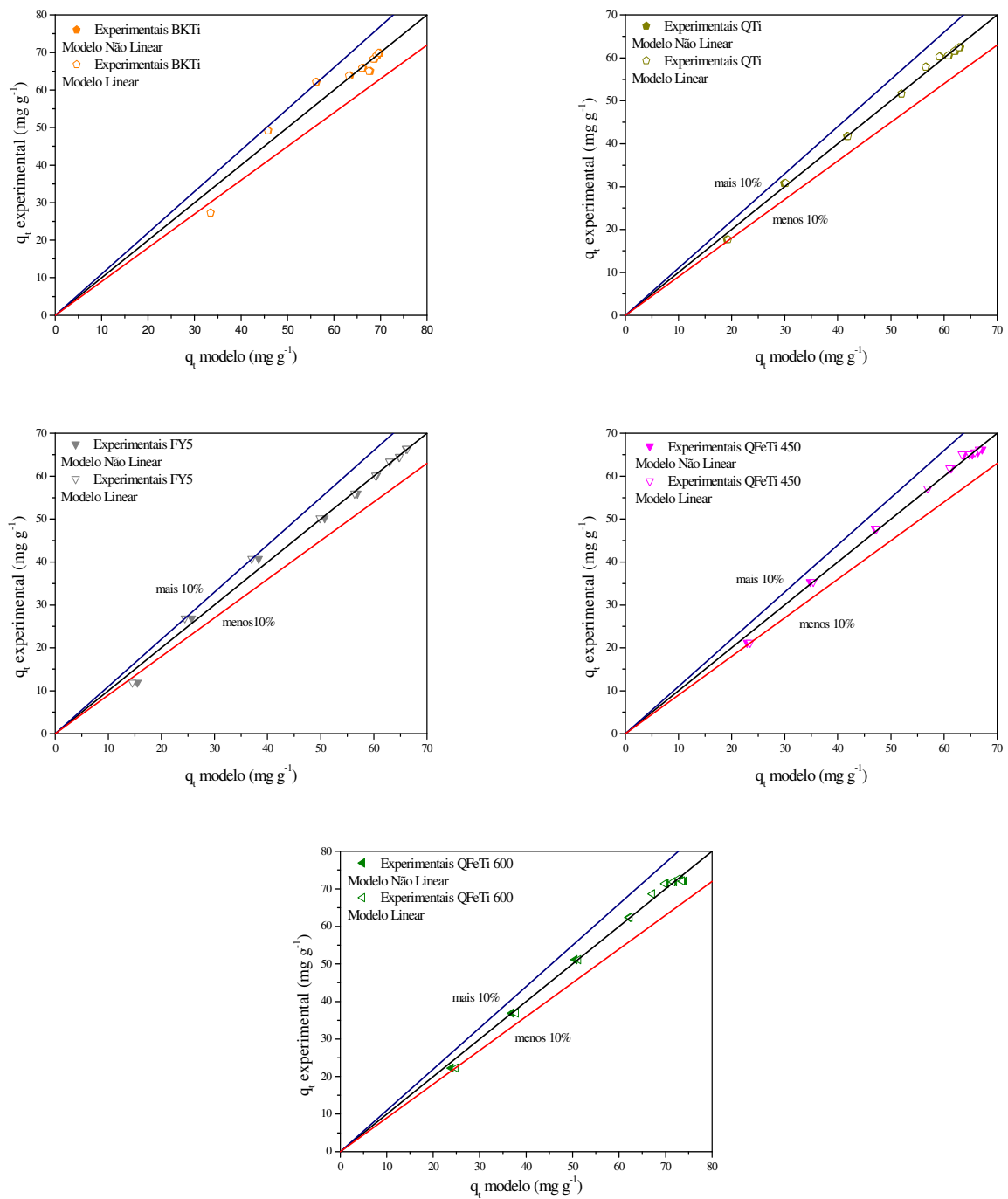


Figura 7.41: Comparação dos Modelos Cinético pseudo 2ª ordem linear e não linear para as amostras BKTi, QTti, FY5Ti, QFeTi 450 e QFeTi 600

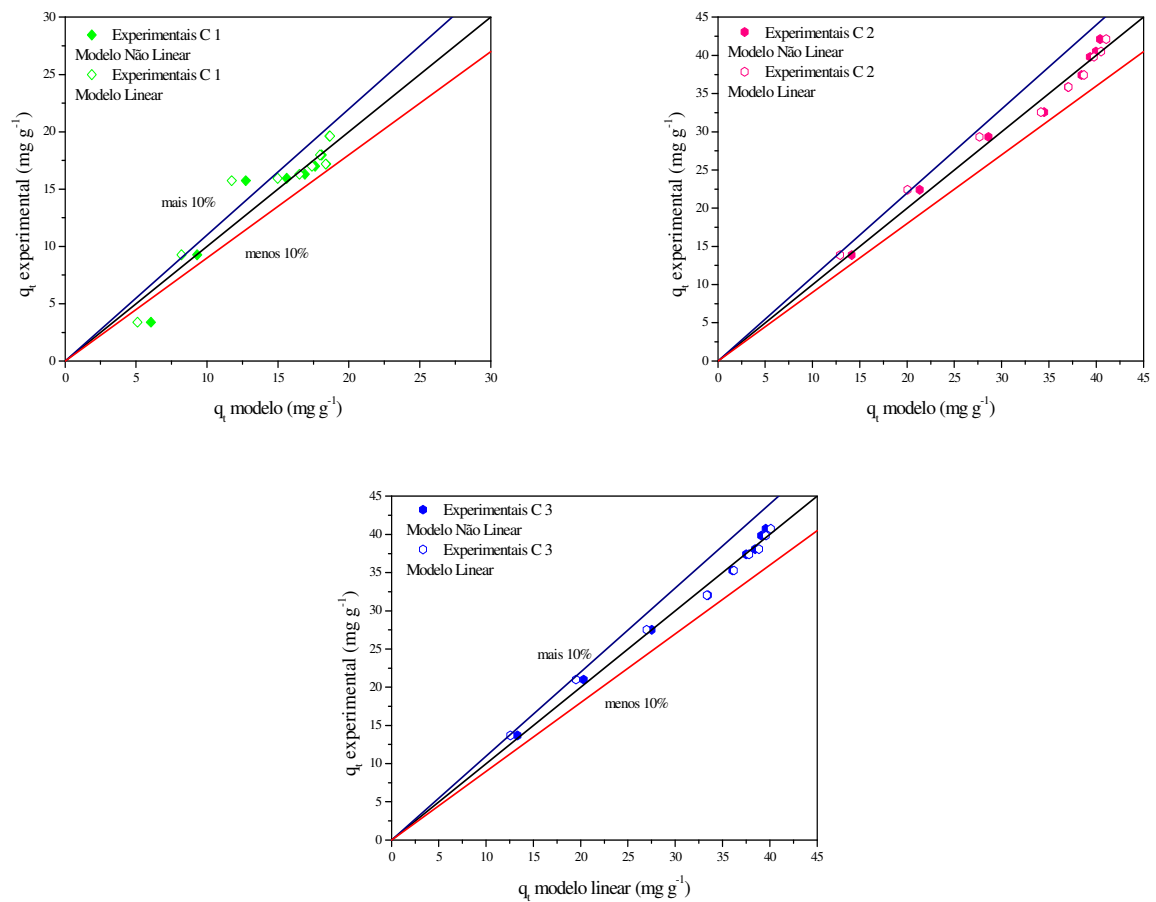


Figura 7.42: Comparação dos Modelos Cinético pseudo 2ª ordem linear e não linear para as amostras C 1, C 2 e C 3

7.13. Valores experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção em fase líquida

Tabela 7.14: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra LSM 1

t (min)	C _t (mgL ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
15	46,30	25,85
30	31,40	44,47
60	25,90	51,35
120	22,49	55,61
180	18,06	61,15
240	16,07	63,63
300	16,13	63,56
360	16,03	63,68
420	15,80	63,97

Tabela 7.15: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra LSM 2

t (min)	C _t (mgL ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
15	54,67	15,38
30	49,78	21,49
60	48,25	23,41
120	48,97	22,51
180	47,92	23,82
240	46,97	25,01
300	45,95	26,28
360	44,47	28,14
420	43,87	28,89

Tabela 7.16: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra BKK

t (min)	C _t (mgL ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
15	36,91	37,58
30	23,81	53,96
60	17,41	61,96
120	16,58	63,00
180	16,48	63,12
240	16,15	63,53
300	16,40	63,22
360	15,31	64,59
420	15,28	64,62

Tabela 7.17: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra Q

t (min)	C _t (mgL ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
15	50,69	17,57
30	40,87	29,84
60	30,27	43,08
120	22,49	52,82
180	18,06	58,35
240	16,07	60,83
300	16,13	60,76
360	16,03	60,88
420	15,80	61,18

Tabela 7.18: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra FY 5

t (min)	C _t (mgL ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
15	53,04	14,63
30	44,02	25,90
60	34,69	37,57
120	23,73	51,26
180	18,89	57,31
240	15,64	61,38
300	15,38	61,70
360	12,82	64,90
420	12,38	65,45

Tabela 7.19: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra BKTi

t (min)	C _t (mgL ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
15	45,15	27,28
30	27,63	49,19
60	17,27	62,14
120	15,91	63,84
180	14,30	65,84
240	14,94	65,05
300	12,37	68,26
360	11,64	69,17
420	11,10	69,84

Tabela 7.20: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra QTti

t (min)	C _t (mgL ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
15	50,61	17,66
30	40,11	30,78
60	31,39	41,69
120	23,42	51,65
180	18,43	57,89
240	16,52	60,28
300	16,29	60,57
360	15,48	61,58
420	14,81	62,42

Tabela 7.21: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra FY5Ti

t (min)	C _t (mgL ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
15	55,23	11,89
30	43,23	26,89
60	32,18	40,70
120	24,61	50,17
180	19,96	55,98
240	16,61	60,16
300	14,01	63,41
360	13,13	64,51
420	11,63	66,39

Tabela 7.22: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra QFeTi 450

t (min)	C _t (mgL ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
15	47,81	21,17
30	36,47	35,34
60	26,55	47,73
120	18,98	57,20
180	15,29	61,82
240	12,68	65,08
300	12,69	65,07
360	12,30	65,55
420	11,75	66,24

Tabela 7.23: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra QFeTi 600

t (min)	C _t (mgL ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
15	46,94	22,25
30	35,25	36,86
60	23,84	51,13
120	14,86	62,35
180	9,83	68,63
240	7,65	71,37
300	7,27	71,84
360	6,60	72,68
420	7,07	72,08

Tabela 7.24: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra C 1

t (min)	C _t (mgL ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
15	64,27	3,39
30	59,57	9,26
60	54,39	15,73
120	54,24	15,92
180	53,95	16,29
240	53,38	17,00
300	52,61	17,96
360	53,24	17,17
420	51,28	19,62

Tabela 7.25: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra C 2

t (min)	C _t (mgL ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
15	55,89	13,86
30	50,22	22,40
60	44,67	29,34
120	42,10	32,56
180	39,47	35,85
240	38,21	37,42
300	36,32	39,78
360	35,75	40,49
420	34,45	42,12

Tabela 7.26: Valores experimentais da cinética de adsorção para a amostra C 3

t (min)	C _t (mgL ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
15	56,03	13,69
30	51,35	20,99
60	46,13	27,52
120	42,51	32,05
180	39,93	35,27
240	38,24	37,38
300	37,69	38,07
360	36,28	39,83
420	35,57	40,72

7.14. Modelos Cinéticos de difusão de transferência de massa externa e interna

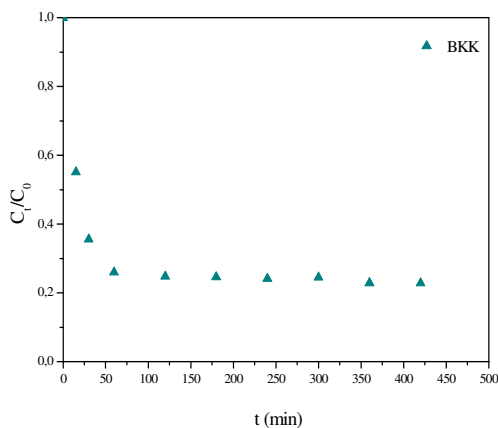


Figura 7.43: Fração de fenol adsorvido ao longo do tempo para a amostra BKK

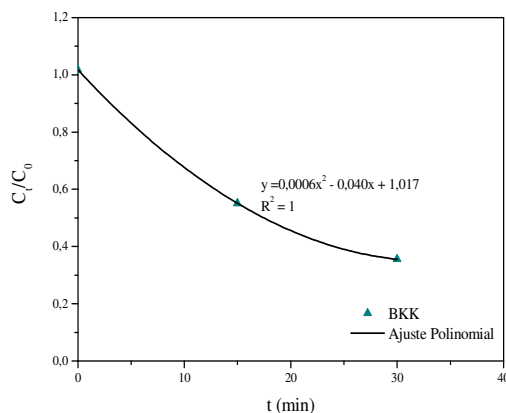


Figura 7.44: Ajuste polinomial do modelo de difusão de transferência de massa externa para o carvão BKK, $C_0 \text{ fenol} = 70 \text{ ppm}$, $C_{\text{carvão}} = 0,8 \text{ g L}^{-1}$ $T = 20^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 5,7$ (cálculo de β pela Eq:1.16)

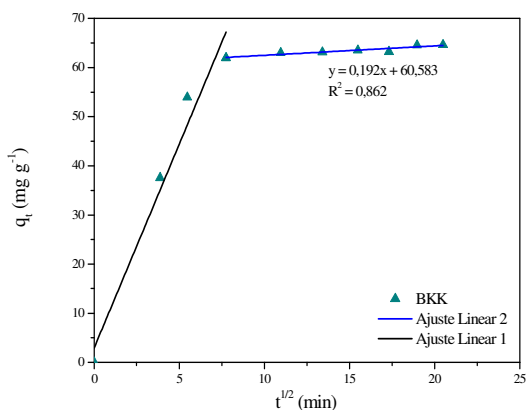


Figura 7.45: Ajuste linear do modelo de difusão de transferência de massa interna para o carvão BKK, $C_0 \text{ fenol} = 70 \text{ ppm}$, $C_{\text{carvão}} = 0,8 \text{ g L}^{-1}$ $T = 20^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 5,7$ (cálculo de k_i pela Eq:1.19)

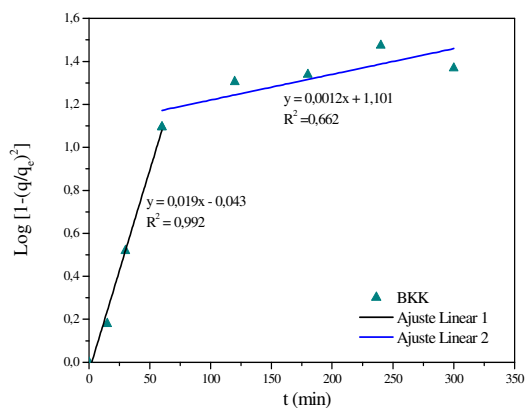


Figura 7.46: Ajuste linear do modelo de difusão de transferência de massa interna para o carvão BKK, $C_0 \text{ fenol} = 70 \text{ ppm}$, $C_{\text{carvão}} = 0,8 \text{ g L}^{-1}$ $T = 20^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 5,7$ (cálculo de D_i pela Eq:1.20)

7.15. Valores experimentais dos ensaios de termodinâmica de adsorção em fase líquida

Tabela 7.27: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra LSM 1

$C_{eq} (mgL^{-1})$	$q_{eq} (mg\ g^{-1})$
137,96	170,74
91,38	153,33
60,80	141,02
21,07	129,75
8,59	100,68
4,96	83,63
3,21	70,17
2,61	60,75
1,80	52,95
1,25	47,44
1,12	41,67

Tabela 7.28: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra LSM 2

$C_{eq} (mgL^{-1})$	$q_{eq} (mg\ g^{-1})$
4,69	4,25
7,81	6,68
13,30	11,06
16,70	13,62
21,26	16,08
27,08	18,63
31,72	21,36
40,64	21,66
46,72	23,42
52,83	24,47
62,76	29,83
77,04	35,09
97,21	43,61
132,00	48,74
169,64	50,22
220,28	52,94

Tabela 7.29: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra BKK

$C_{eq} (mgL^{-1})$	$q_{eq} (mg\ g^{-1})$
165,078	202,02
108,984	194,89
76,670	162,30
65,154	154,28
59,445	141,70
32,973	124,95
17,885	97,88
11,934	81,91
8,373	69,10
7,080	59,96
6,535	52,22
6,155	46,76
6,056	41,07

Tabela 7.30: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra Q

$C_{eq} (mgL^{-1})$	$q_{eq} (mg\ g^{-1})$
222,32	251,11
165,86	210,71
118,23	181,15
55,04	175,49
28,24	126,86
11,59	102,24
8,88	81,85
4,36	68,24
2,79	60,29
2,23	53,22
1,90	46,83
1,45	42,67
0,75	28,31
0,55	21,28

Tabela 7.31: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra FY 5

$C_{eq} (mgL^{-1})$	$q_{eq} (mg g^{-1})$
244,25	189,61
170,34	205,37
108,08	177,86
54,08	171,89
19,05	130,56
8,48	100,71
6,21	83,32
4,31	69,94
4,81	59,51
5,22	52,10
6,46	46,72
6,25	42,07
5,00	27,96
4,87	21,12

Tabela 7.32: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra BKTi

$C_{eq} (mgL^{-1})$	$q_{eq} (mg g^{-1})$
188,76	183,44
163,38	179,46
136,80	171,71
79,79	160,40
41,31	150,77
21,41	131,74
12,83	103,13
9,67	79,32
8,64	69,05
7,65	58,60
7,05	52,46
6,56	46,70
6,45	41,84

Tabela 7.33: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra QTi

$C_{eq} (mgL^{-1})$	$q_{eq} (mg g^{-1})$
229,00	237,18
168,02	208,13
121,78	178,28
61,52	167,46
27,30	131,48
10,13	101,44
4,90	84,48
2,63	69,71
1,75	60,05
1,54	52,67
1,38	47,16
1,21	42,28
0,98	28,39

Tabela 7.34: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra FY5Ti

$C_{eq} (mgL^{-1})$	$q_{eq} (mg g^{-1})$
209,65	158,57
157,13	149,77
112,44	140,49
47,07	119,26
34,08	94,13
22,22	75,62
20,92	65,97
17,35	57,30
15,38	50,84
11,86	45,71
13,59	40,95
13,01	27,48
7,88	20,88

Tabela 7.35: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra QFeTi450

$C_{eq} (mgL^{-1})$	$q_{eq} (mg g^{-1})$
248,53	214,36
164,55	212,26
91,24	179,72
77,22	166,02
40,54	123,89
17,94	101,53
7,45	83,01
5,45	69,14
4,45	60,00
4,03	51,33
3,73	46,84
3,23	41,21
3,17	27,93
2,80	21,25

Tabela 7.36: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra QFeTi600

$C_{eq} (mgL^{-1})$	$q_{eq} (mg g^{-1})$
268,77	6,28
193,18	13,14
135,59	18,85
97,55	24,00
37,46	3,71
25,34	4,74
20,39	5,77
17,62	7,02
17,86	8,05
17,11	9,31
16,47	10,45
16,21	11,60
14,78	17,14
13,72	23,08

Tabela 7.37: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra C 1

$C_{eq} (mgL^{-1})$	$q_{eq} (mg g^{-1})$
1,09	5,69
3,64	10,16
5,40	15,99
8,88	19,32
12,24	23,66
19,47	25,83
26,92	27,48
33,31	29,55
43,68	28,88
52,84	30,40
58,96	31,58
74,04	34,46
92,95	33,90
155,76	32,96
194,62	33,29
258,16	34,75

Tabela 7.38: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra C 2

$C_{eq} (mgL^{-1})$	$q_{eq} (mg g^{-1})$
3,49	4,19
1,60	11,43
2,47	17,82
4,68	21,94
6,35	27,34
11,06	31,08
14,17	35,45
19,47	38,20
25,79	40,06
33,47	42,51
36,67	45,51
50,37	49,26
62,28	53,07
106,11	63,99
137,76	68,83
197,39	72,73

Tabela 7.39: Valores experimentais da termodinâmica de adsorção para a amostra C 3

$C_{eq} (mgL^{-1})$	$q_{eq} (mg g^{-1})$
4,98	3,25
3,56	10,21
3,18	17,33
4,15	22,28
4,87	28,26
4,94	34,91
9,53	38,35
9,53	44,41
13,22	47,92
23,18	48,94
36,67	52,39
44,35	55,52
69,85	59,59
120,33	63,85
138,66	63,89
206,53	67,02